

# **Geminale Dihydroperoxide als Sauerstoff-transferreagenzien und Synthesebausteine**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Alexander Bunge, geb. Schubert

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Dr. Andreas Herrmann

Gutachter: 1. Prof. Jürgen Liebscher

2. Prof. Rainer Mahrwald

Tag der mündlichen Prüfung: 14.7.2011

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die Herstellung sowie Reaktionen von geminalen Dihydroperoxiden erforscht. Dabei kamen die dargestellten Dihydroperoxide sowohl als Sauerstofftransferreagenz, insbesondere zur enantioselektiven Epoxidation, als auch als Baustein zur Synthese von 1,2,4,5-Tetroxanen zum Einsatz.

Es wurde eine in unserem Arbeitskreis gefundene Methode zur Darstellung gem - Dihydroperoxide zunächst hinsichtlich der Reaktionsbedingungen optimiert, um dann eine Vielzahl an Dihydroperoxiden vornehmlich mit dieser Methode zu synthetisieren. Insbesondere gelang es hier erstmals, primäre Dihydroperoxide aus aliphatischen Aldehyden darzustellen. Desweiteren wurde erstmals eine größere Anzahl an enantiomerenreinen DHPs dargestellt. Weitere DHPs konnten durch Ozonolyse von olefinischen Terpenen mit etherischer Wasserstoffperoxidlösung dargestellt werden.

Die enantiomerenreinen DHPs wurden verwendet, um enantioselektiv sowohl 2-substituierte Naphthochinone wie auch Allylalkohole, insbesondere tertiäre Allylalkohole, zu epoxidieren. Die Epoxide der letzteren sind nach der normalerweise verwendeten Methode nach Sharpless nicht zugänglich. Außerdem konnten durch Sulfidoxidation Sulfoxide enantiomerenangereichert dargestellt werden. Dies stellt die erste Nutzung von geminalen Dihydroperoxiden zur enantioselektiven Sauerstoffübertragung dar.

Die primären aliphatischen gem-DHPs wurden desweiteren zur Darstellung bisher unbekannter 1,2,4,5-Tetroxane genutzt. Insbesondere wurde gefunden, daß durch Kondensation mit Orthoestern verläßlich alkoxy-substituierte Tetroxane erzeugt werden können. Diese wurden in der Literatur bisher nur an sehr wenigen Beispielen beschrieben.

Schlagworte:

geminale Dihydroperoxide, enantioselektive Epoxidierung, Naphthochinone, Allylalkohole, Tetroxane

## Abstract

In the course of this dissertation thesis the preparation and reactions of geminal dihydroperoxides were researched. The hereby synthesized dihydroperoxides were used as oxygen transfer reagent, especially for enantioselective epoxidation, as well as a building block for the synthesis of 1,2,4,5-tetroxanes.

A method for synthesis of gem-dihydroperoxides that was found in our workgroup was first optimized concerning reaction conditions, and later utilized to synthesize a large number of dihydroperoxides. It was notably possible to synthesize primary DHPs from aliphatic aldehydes for the first time. Also for the first time, a large number of enantiomerically pure gem-DHP was prepared by this method. Additional enantiomerically pure DHPs were made by ozonolysis of olefinic terpenes using ethereal hydrogen peroxide solution.

The enantiomerically pure DHPs were utilized to both epoxidize 2-substituted naphthoquinones as well as allylic alcohols, especially tertiary allylic alcohols. The latter kind does not react via the normally used Sharpless epoxidation. Additionally, enantioenriched sulfoxides could be prepared from sulfides. This is the first time that geminal dihydroperoxides were used for enantioselective oxygen transfer.

Primary aliphatic DHPs were further utilized to prepare previously unknown 1,2,4,5-tetroxanes. Notably it was found that condensation with orthoesters reliably yielded alkoxy-substituted tetroxanes. These were only described in a very few cases in literature before.

key words:

geminal dihydroperoxides, enantioselective epoxidation, naphthoquinones, allylic alcohols, tetroxanes

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von September 2007 bis Mai 2011 unter der Anleitung von Prof. Dr. Jürgen Liebscher am Institut für Chemie der Humboldt-Universität Berlin angefertigt.

An erster Stelle möchte mich bei **Prof. Dr. Jürgen Liebscher** für die Betreuung meiner Doktorarbeit, inklusive der Vergabe eines sehr spannenden Themas, Bereitstellung eines Arbeitsplatzes, seine Anregungen und seine stete Bereitschaft zur Diskussion meiner Erfolge und Mißerfolge bedanken.

Ein ganz spezieller Dank geht an **Dr. Hans-Jürgen Hamann**, der mit seinem Erfahrungsreichtum, besonders auf dem Gebiet der Peroxidchemie, seiner umgänglichen Art und seiner Hilfe in allen Dingen einen wesentlichen Anteil an der Entstehung dieser Arbeit hatte.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Liebscher gilt ebenfalls mein besonderer Dank. Sie haben mit ihrer geistigen und moralischen Unterstützung sehr dazu beigetragen, die Zeit hier sehr angenehm zu gestalten und eine hervorragende Arbeitsatmosphäre zu schaffen. Besonders bedanken möchte ich mich bei **Dr. Haiko Blumenthal**, **Dr. Nicolai Brodersen**, **Karola Brosche**, **Dipl.-Chem. Mandy Hecht**, **Dr. Oliver Kaczmarek**, **Dipl.-Chem. Sabrina Kalläne**, **Dr. Joachim Leistner**, **Miriam Rybka**, **M.Sc. Burkhard Wettig** und vor allem meinem Laborpartner **Dipl.-Chem. Sebastian Karsten** für die sehr gute Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen sowohl chemischer als auch nicht chemischer Natur, die auch einen tristen Labortag ein wenig verbessern konnten. **Mandy Hecht** möchte ich auch für ihre Beiträge im Rahmen ihrer Diplomarbeit danken.

Den Austauschstudenten **Derek Strowes**, **Eve McCalmont** und **Malgorzata Gogol** gilt ebenfalls mein Dank, neben der Auflockerung der Arbeitsatmosphäre vor allem für Unterstützung bei einigen Synthesen in dieser Arbeit.

Den analytischen Abteilungen des Instituts für Chemie möchte ich für die Messung unzähliger Proben danken, ohne deren Ergebnisse diese Dissertation nicht existieren würde. Besonders bedanken möchte ich mich hier bei **Dipl.-Ing. Angela Thiesies** für viele Eil-NMR-Messungen und **Angelika Woyda** und **Dr. Joachim Leistner** für ihre erstaunlichen Erfolge, aus instabilen peroxidischen Verbindungen gute Massenspektren zu erhalten.

Ich danke auch meinen Forschungspraktikanten **Tina Büchner**, **Dennis Dietz**, **Benjamin Helmich** und **Valentina Stulberg**, die mit ihren Ergebnissen ebenfalls meine Arbeit unterstützt und interessante neue Fragestellungen aufgeworfen haben.

Allen weiteren Mitarbeitern dieses Instituts, Freunden und Studenten möchte ich ebenfalls danken für manchmal überraschende Erkenntnisse, die sich aus zufälligen Diskussionen auf dem Flur ergaben.

Schließlich möchte ich mich auch bei meinen Eltern **Alexander** und **Vera Bunge** für ihre teils stille, aber nicht minder spürbare Unterstützung und meiner Freundin **Jennifer McNeely** dafür bedanken, daß sie mich trotzdem ertragen und mir einen Ausgleich zur Chemie geboten hat.

*Für Jenna*

<b>ABKÜRZUNGEN .....</b>	<b>3</b>
<b>1 EINLEITUNG.....</b>	<b>4</b>
1.1 Hydroperoxide und Peroxide.....	4
1.2 <i>gem</i> -Dihydroperoxide .....	5
1.3 Sauerstoffübertragung auf Alkene: Epoxidierung.....	15
1.3.1 Stereoselektive Epoxidierungen.....	16
1.3.2 Epoxidierung von elektronenarmen Alkenen .....	19
1.4 Sulfidoxidation .....	21
1.5 Geminale Dihydroperoxide zur Sauerstoffübertragung.....	22
1.6 Cyclische Peroxide - 1,2,4,5-Tetroxane.....	23
<b>2 ZIELSTELLUNG .....</b>	<b>27</b>
<b>3 ALLGEMEINER TEIL.....</b>	<b>29</b>
3.1 Herstellung der <i>gem</i> -Dihydroperoxide.....	29
3.1.1 Darstellung aus Ketonen mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (70%).....	29
3.1.1.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen .....	29
3.1.1.2 Herstellung weiterer, von Ketonen abgeleiteter geminaler Dihydroperoxide.....	35
3.1.1.3 Primäre, insbesondere primäre aliphatische <i>gem</i> -DHP .....	36
3.1.1.4 Herstellung chiraler Ketone als Edukte für die Dihydroperoxidierung .....	40
3.1.1.5 Umsetzung der chiralen Ketone mit Wasserstoffperoxid.....	47
3.1.2 <i>gem</i> -Dihydroperoxide durch Ozonisierung .....	50
3.2 Sauerstoffübertragungen mit <i>gem</i> -Dihydroperoxiden .....	54
3.2.1 Elektronenarme Alkene .....	54
3.2.1.1 Synthese der Edukte sowie Racemate der Epoxide .....	54
3.2.1.2 Asymmetrische Epoxidierung .....	59
3.2.2 Epoxidierung von Allylalkoholen .....	70
3.2.2.1 Synthese der Edukte .....	70
3.2.2.2 Enantioselektive Epoxidierung .....	73
3.2.3 Weitere Sauerstoffübertragungen .....	83
3.3 <i>gem</i> -Dihydroperoxide als Baustein für die Synthese von 1,2,4,5-Tetroxanen .....	88

3.3.1	Synthese von 1,2,4,5-Tetroxanen mit primären <i>gem</i> -DHP .....	88
3.3.2	Darstellung alkoxy-substituierter 1,2,4,5-Tetroxane .....	93
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>101</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>105</b>
<b>5.1</b>	<b>Allgemeine experimentelle Bedingungen .....</b>	<b>105</b>
5.1.1	Chemikalien .....	105
5.1.2	Chromatographie.....	105
5.1.3	Analysegeräte.....	105
5.1.4	Handhabung von Peroxiden .....	107
<b>5.2</b>	<b>Versuchsvorschriften .....</b>	<b>107</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>178</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>187</b>



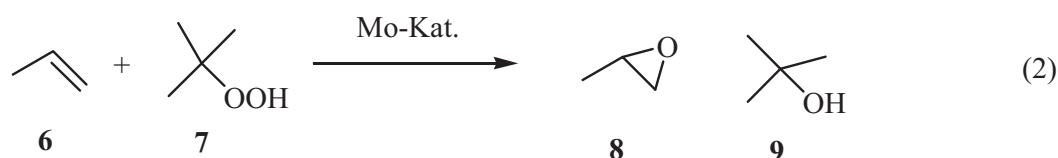
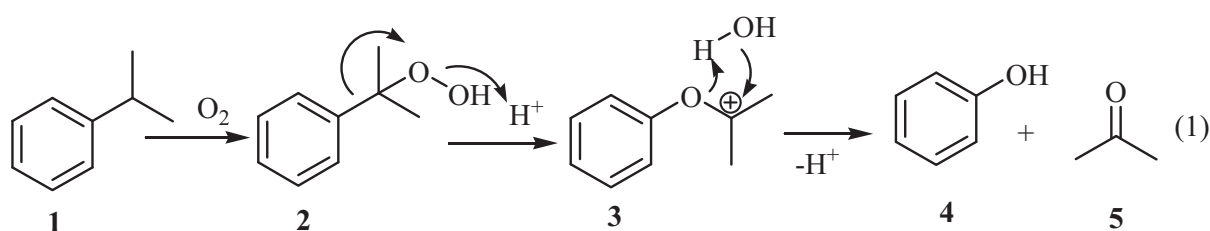
## Abkürzungen

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
Ar	Aryl
Äq.	Äquivalent
Bu	Butyl
CD	Cirkulardichroismus
Cy	Cyclohexyl
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DET	Diethyltartrat
DHP	Dihydroperoxid
DME	Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuß
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
eth.	etherisch(e)
<i>gem</i>	geminal
ggü.	gegenüber
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRMS	High Resolution Mass Spectroscopy
<i>i</i>	iso
KG	Kieselgel
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
MPA	Molybdophosphorsäure
<i>n</i>	normal
Naphth	Naphthyl
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
<i>t</i>	tertiär
TBTA	Tris[(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin
TFA	Trifluoressigsäure
TFE	2,2,2-Trifluorethanol
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin

# 1 Einleitung

## 1.1 Hydroperoxide und Peroxide

Peroxide sind eine lange bekannte Gruppe organischer Verbindungen. Schon Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts wurden durch A. v. Baeyer<sup>[1]</sup> und N. Prilezhaev<sup>[2]</sup> (anorganische und organische) Persäuren zur Sauerstoffübertragung, in diesem Falle zur Herstellung von Lactonen und Epoxiden, eingesetzt. Wasserstoffperoxid ist ein großtechnisches Industrieprodukt, welches jährlich im Megatonnenmaßstab produziert wird.<sup>[3]</sup> Ebenfalls eine große Rolle spielen Hydroperoxide z. B. beim Hock-Verfahren<sup>[4]</sup> zur Herstellung von Aceton **5** und Phenol **4** über Cumolhydroperoxid **2** (1) sowie beim Arco-Halcon-Prozess zur Herstellung von Propylenoxid **8** mittels eines Hydroperoxids wie z. B. *t*-Butylhydroperoxid **7** unter Molybdänkatalyse (2).<sup>[5]</sup>

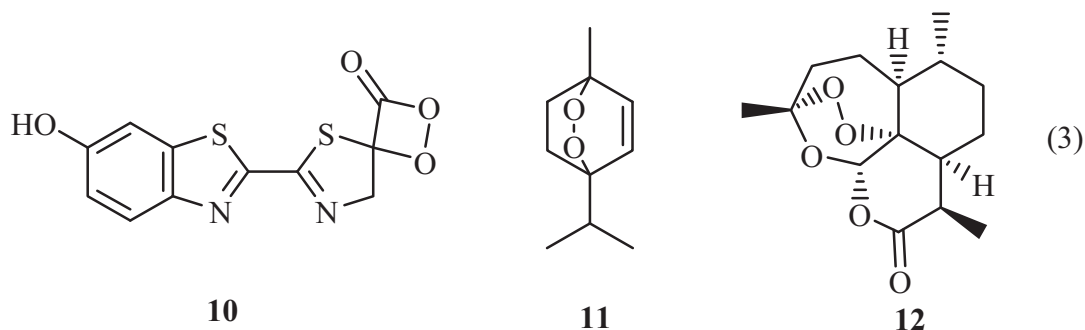


In den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde besonders die enantioselektive Sharpless-Epoxidierung bekannt, mit welcher allylische Alkohole unter Verwendung von *t*-Butylhydroperoxid **7** als Oxidationsmittel stereoselektiv epoxidiert werden können.

Neben ihrer Rolle zur Synthese von Groß- und Feinchemikalien werden Peroxide besonders als Bleichmittel und bei der Polymerisation als Radikalstarter, als Härter für Elastomere sowie zur Verknüpfung von Polyolefinen eingesetzt.<sup>[6]</sup>

Peroxidische Verbindungen spielen auch in der Natur eine große Rolle. Biologische Organismen haben vielfältige Möglichkeiten, Substrate zu oxidieren. Im Allgemeinen wird dafür Sauerstoff verbraucht, und bei den entsprechenden enzymatischen Reaktionen, zum Beispiel des Cytochroms P450, werden peroxidische Verbindungen als Zwischenstufen diskutiert.<sup>[7]</sup> Es gibt jedoch ebenfalls stabile biologische Verbindungen mit Peroxidstruktur. Hier seien exemplarisch das Peroxylacton Luciferin **10**, der Leuchtstoff des Glühwürmchens, das Monoterpen

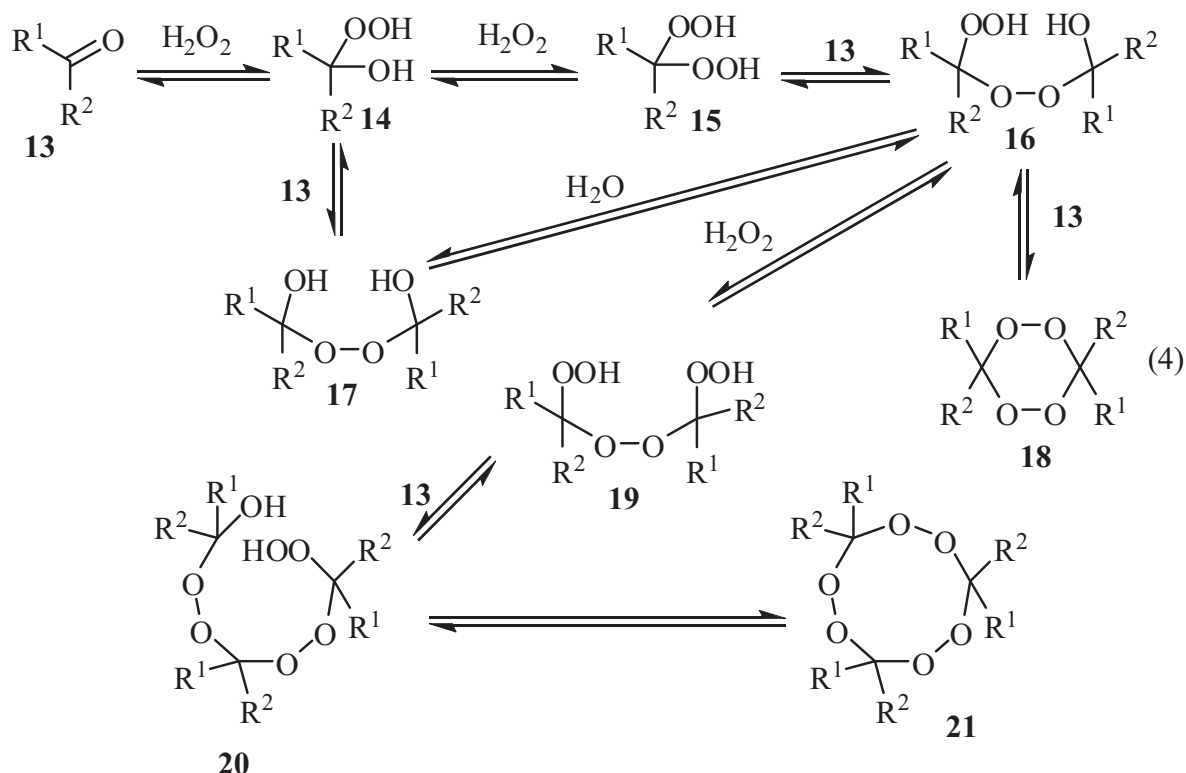
Ascaridol **11**, sowie das stark antimalariaaktive Sesquiterpen Artemisinin **12** genannt.



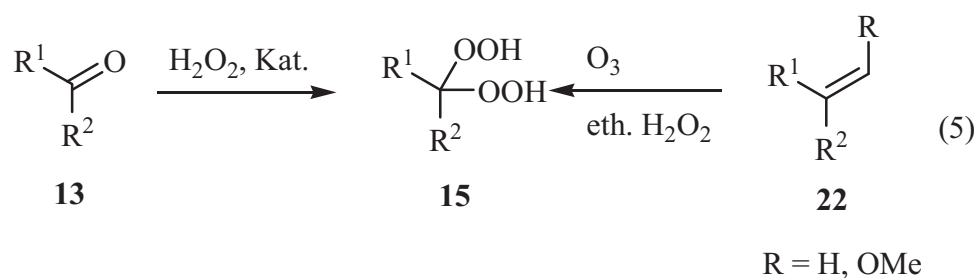
## 1.2 *gem*-Dihydroperoxide

Eine Untergruppe der Hydroperoxide sind die *gem*-Dihydroperoxide (DHP) **15**. Sie stellen eine interessante Substanzklasse dar, welche grundsätzlich aus relativ einfachen Vorläufern herzustellen ist. Sie eignen sich als Synthesebausteine für verschiedene heterocyclische Verbindungen, darunter 1,2,4,5-Tetroxane **18** sowie 1,2,4,5,7,8-Hexaoxanonane **21**. Ihre zwei Hydroperoxygruppen mit der verhältnismäßig labilen Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung befähigen sie außerdem dazu, potentiell verschiedene Sauerstofftransfer- bzw. Oxidationsreaktionen einzugehen. Beispielsweise wurden sie als Zwischenstufe bei der Bildung von Lactamen aus Ketonen eingesetzt.<sup>[8]</sup> Sie weisen weiterhin antimikrobielle Eigenschaften *in vitro* auf.<sup>[9]</sup>

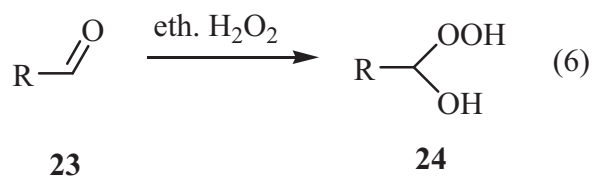
Während lange Zeit nur vereinzelte *gem*-Dihydroperoxide beschrieben wurden, sind erst in den letzten ca. 10 Jahren Vertreter dieser Stoffklasse in einer größeren strukturellen Vielfalt synthetisiert worden. Das liegt unter anderem auch daran, daß sie nur eines einer Vielzahl von möglichen Reaktionsprodukten bei der Synthese aus Ketonen und Wasserstoffperoxid darstellen und ihre selektive Darstellung somit eine Herausforderung darstellt.<sup>[10-12]</sup> Je nach Reaktionsführung kann es neben *gem*-DHPs **15** auch zur Bildung von sogenannten Perhydraten **14**, Bis(hydroperoxy)peroxiden **19**, Bis(hydroxy)peroxiden **17**, 1,2,4,5-Tetroxanen **18**, 1,2,4,5,7,8-Hexaoxanonanen **21** oder weiteren Verbindungen kommen. Einige dieser Möglichkeiten werden in (4) dargestellt. Ein Review, welches diese Reaktionen näher beleuchtet, ist kürzlich erschienen.<sup>[13]</sup>



Prinzipiell wurden bisher zwei Möglichkeiten der Darstellung von Dihydroperoxiden **15** erforscht. Zum einen erhält man *gem*-DHPs durch Umsatz von Carbonylverbindungen **13** oder deren Derivaten mit Wasserstoffperoxid, oft in Gegenwart eines sauren Katalysators, zum anderen wurden sie durch Ozonolyse von Alkenen oder Vinylethern **22** in Gegenwart von Wasserstoffperoxid dargestellt (5).

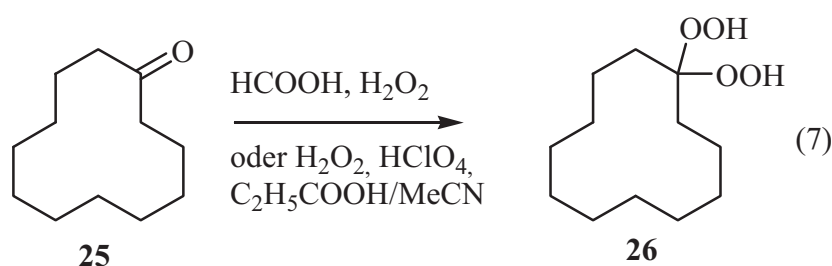


Erste Versuche der Umsetzung von Aldehyden mit eth. Wasserstoffperoxid wurden bereits 1931 von Rieche durchgeführt (6), er erhielt dabei die entsprechenden Perhydrate **24**.<sup>[14]</sup>

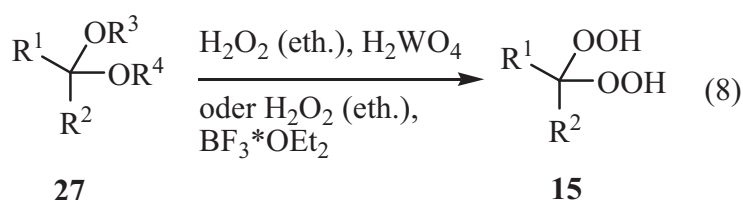


R = Me, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl

Criegee *et al.* beschreiben in zwei Veröffentlichungen die Herstellung von Fluorendihydroperoxid<sup>[15]</sup> sowie Cyclodecan-1,1,6,6-tetrahydroperoxid<sup>[16]</sup> aus Decalinperoxid. Weiterhin wurden aus Steroidketonen mit eth. Wasserstoffperoxid *gem*-DHP hergestellt.<sup>[17-19]</sup> Milas hat bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxid, z. T. unter Säurekatalyse, auf Aceton, Butanon und 3-Pentanon neben anderen peroxidischen Verbindungen sehr wahrscheinlich ebenfalls die entsprechenden *gem*-DHP erhalten.<sup>[10-12]</sup> Eine wichtige Reaktion zur Darstellung von *gem*-Dihydroperoxiden beschreibt die Arbeit von Ledaal und Solbjor.<sup>[20]</sup> Hier wurde aus Cyclodecanon **25** mit Wasserstoffperoxid unter Säurekatalyse das entsprechende DHP **26** dargestellt (7).



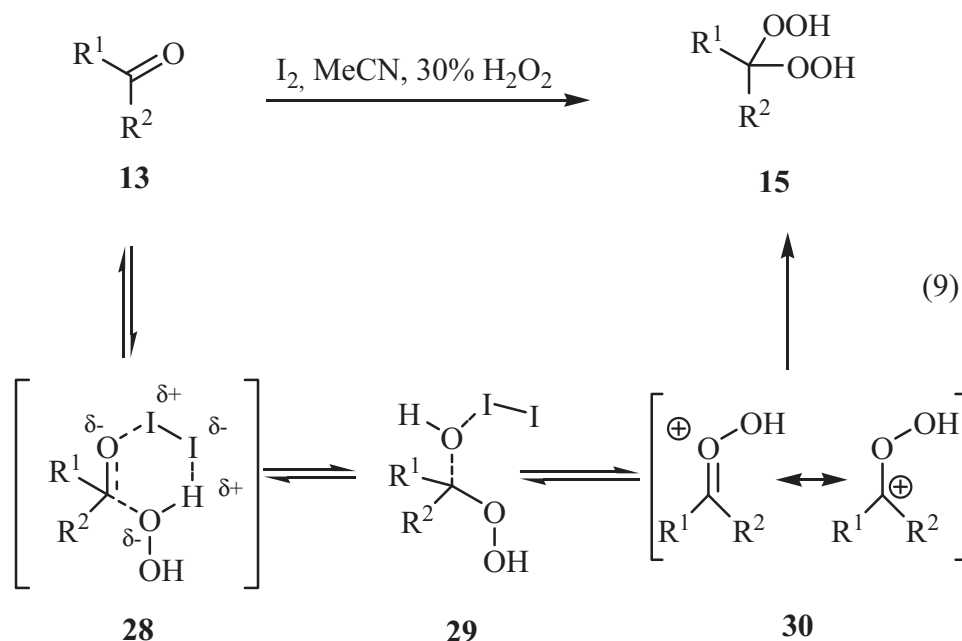
Von Jefford *et al.*<sup>[21]</sup> wurden 1990 weiterhin aus Ketalen von cyclischen sowie acyclischen Ketonen und Wasserstoffperoxid unter Katalyse mit Wolframsäure *gem*-DHPs dargestellt (8).



Unter die in größerer Breite in den letzten 10 Jahren erschienen Publikationen gehören die von Kim *et al.*<sup>[22]</sup> 2001 publizierten Befunde zur Herstellung neuer *gem*-DHP nach der Methode von Solbjor. Solaja *et al.* stellten von Steroiden abgeleiteten *gem*-DHPs unter Salzsäurekatalyse dar.<sup>[23]</sup> 2004 wurde von Terent'ev eine Methode zur Umsetzung von Ketalen bzw. Enolethern mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Katalyse von Bortrifluorid-Etherat vorgestellt (8).<sup>[24, 25]</sup>

Außerdem wurde beschrieben, daß sich Ketone mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Methyltrioxorhenium in fluorierten Alkoholen ebenfalls zu DHPs umsetzen.<sup>[26]</sup> Eine der wichtigsten Arbeiten in diesem Bereich stellte die 2006 von Iskra publizierte Methode dar, geminale Dihydroperoxide aus Ketonen bzw. aromatischen Aldehyden und Wasserstoffperoxid unter Iodkatalyse in Acetonitril zugänglich zu machen (9).<sup>[13, 27]</sup> Es wurden Edukte in einer größeren strukturellen Vielfalt eingesetzt. Die Ausbeuten waren größtenteils gut bis sehr gut, es gab allerdings auch Substrate (aromatische Ketone und elektronenarme aromatische Aldehyde,

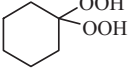
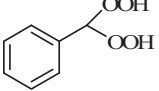
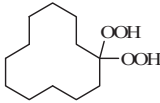
aliphatische Aldehyde), bei denen die Reaktionsbedingungen im Vergleich beispielsweise zu cyclischen Ketonen zu verringerter Ausbeute führten bzw. für die gewünschte Reaktion gänzlich ungeeignet waren.



Die Autoren diskutieren als Reaktionsmechanismus den oben (9) angegebenen. Hierbei übernimmt Iod im ersten Schritt als Lewisäure sowohl die Aktivierung der Carbonylgruppe im Übergangszustand **28** als auch die Aktivierung des Wasserstoffperoxids als Lewisbase. Nach der Bildung des Perhydrats kann Iod im zweiten Schritt wieder die Hydroxygruppe als Lewisäure aktivieren **29**, so daß diese leichter abgespalten werden kann **30**. Acetonitril ist deswegen ein günstiges Lösungsmittel, da es (im Gegensatz zu Methanol) nur schwach mit Iod wechselwirkt.

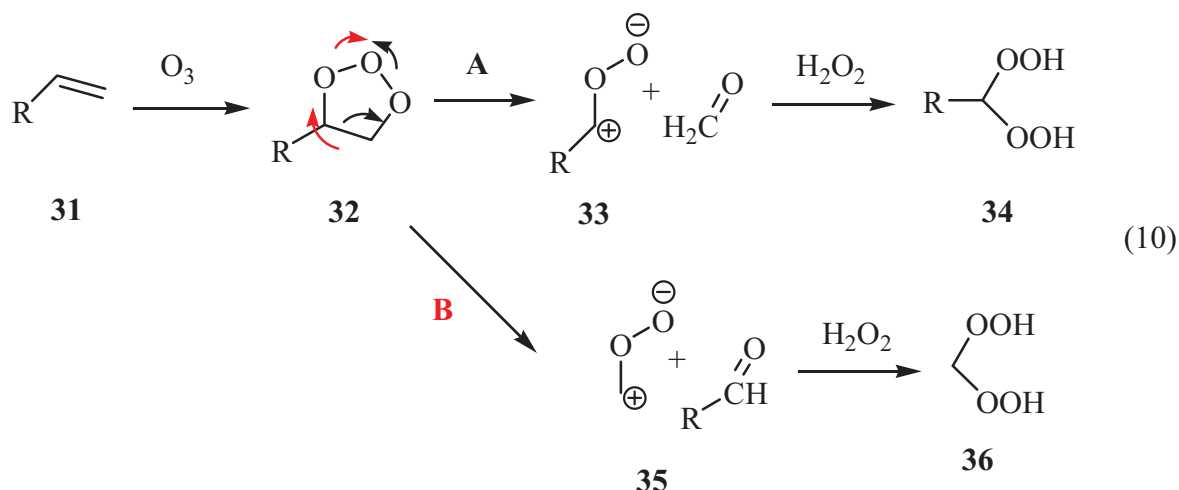
In den Folgejahren erschien eine Reihe von Publikationen, welche sich größtenteils in der Wahl des Katalysators sowie dem verwendeten Wasserstoffperoxid unterschieden. So wurde die Reaktion mit Cerammoniumnitrat/50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Acetonitril,<sup>[28]</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/THF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,<sup>[29]</sup> und während der Anfertigung dieser Dissertation NaHSO<sub>4</sub> auf SiO<sub>2</sub>/ 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,<sup>[30]</sup> Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,<sup>[31]</sup> SnCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,<sup>[32]</sup> SrCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[33]</sup> und Molybdophosphorsäure (MPA)/eth. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durchgeführt.<sup>[34]</sup> Es ist auch eine Arbeit erschienen, in welcher ohne Katalysator gearbeitet wird.<sup>[35]</sup> Die einzelnen Methoden einschließlich der oben kurz angesprochenen Ozonolyse werden anhand der Ausbeuten an ausgewählten Beispielen in Tabelle 1 verglichen.

Tabelle 1: Übersicht über Darstellungsmethoden von *gem*-DHP anhand dreier Beispiele

Methode/Katalysator	Äq. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )			
O <sub>3</sub>	12.5	ca. 2.5 M (eth.)	n / a	41% / 15 min <sup>[36]</sup>	43% / 15 min <sup>[22]</sup>
HCOOH	ca. 3	30%	76% / 4 min <sup>[37]</sup>	n / a	33% / 3 min <sup>[22]</sup>
100 mol% H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> / MeCN <sup>[21]</sup>	ca. 20	ca. 2.2 M (eth.)	81% / 36-40 h	n / a	67% / 36-40 h
30 mol% BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> <sup>[24]</sup>	2.5-8	ca. 0.5 M (eth.)	80% / 1-2 h	n / a	91% / 1-2 h
10 mol% I <sub>2</sub> / MeCN <sup>[27]</sup>	4	30%	93% / 24 h <sup>[38]</sup>	55% / 24 h	60% / 24 h
Ce(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> / MeCN <sup>[28]</sup>	ca. 14	50%	87% / 2 h	51% / 4 h	92% / 1 h
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / THF <sup>[29]</sup>		30%	81% / 2 h		
NaHSO <sub>4</sub> auf SiO <sub>2</sub> / MeCN <sup>[30]</sup>	ca. 14	50%	98% / 20 min	68% / 2 h	92% / 1 h
5 mol% Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / MeCN <sup>[31]</sup>	4	50%	79% / 30 min	96 % / 6 h	95% / 20 h
10 mol% SnCl <sub>2</sub> / MeCN <sup>[32]</sup>	ca. 26	30%	90 % / 5 h	50% / 12 h	n / a
10 mol% SrCl <sub>2</sub> / MeCN <sup>[33]</sup>	ca. 26	30%	94 % / 3 h	54 % / 10 h	n / a
2-5 mol% MPA <sup>[34]</sup>	5	ca. 1 M (eth.)	95% / 2.5 h	74% / 7 h	n / a
-- / DME <sup>[35]</sup>	5	35%	73% / 10 h	n / a	57% / 1 h

Jede dieser Methoden besitzt bestimmte Vor- und Nachteile. So wird bei einigen Methoden<sup>[21, 25]</sup> von Ketalen ausgegangen, die in den meisten Fällen zunächst hergestellt werden müssen, andere Vorschriften<sup>[28, 30-33]</sup> verwenden höher konzentriertes Wasserstoffperoxid, einen großen Überschuß davon<sup>[28, 30, 32, 33]</sup> oder es werden teure Metallkatalysatoren (Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>[31]</sup> eingesetzt. Sehr unterschiedlich sind auch die Ausbeuten. In einigen Fällen, besonders den älteren Publikationen,<sup>[21, 22]</sup> werden Ausbeuten < 70% erzielt, in vielen der neueren Publikationen deutlich bessere Ausbeuten (> 85%), allerdings nicht bei allen Substraten (beispielsweise aromatische Aldehyde und aromatische Ketone). In der unkatalysierten Reaktion<sup>[35]</sup> wird bei deutlich längeren Reaktionszeiten eine geringere Ausbeute erzielt.

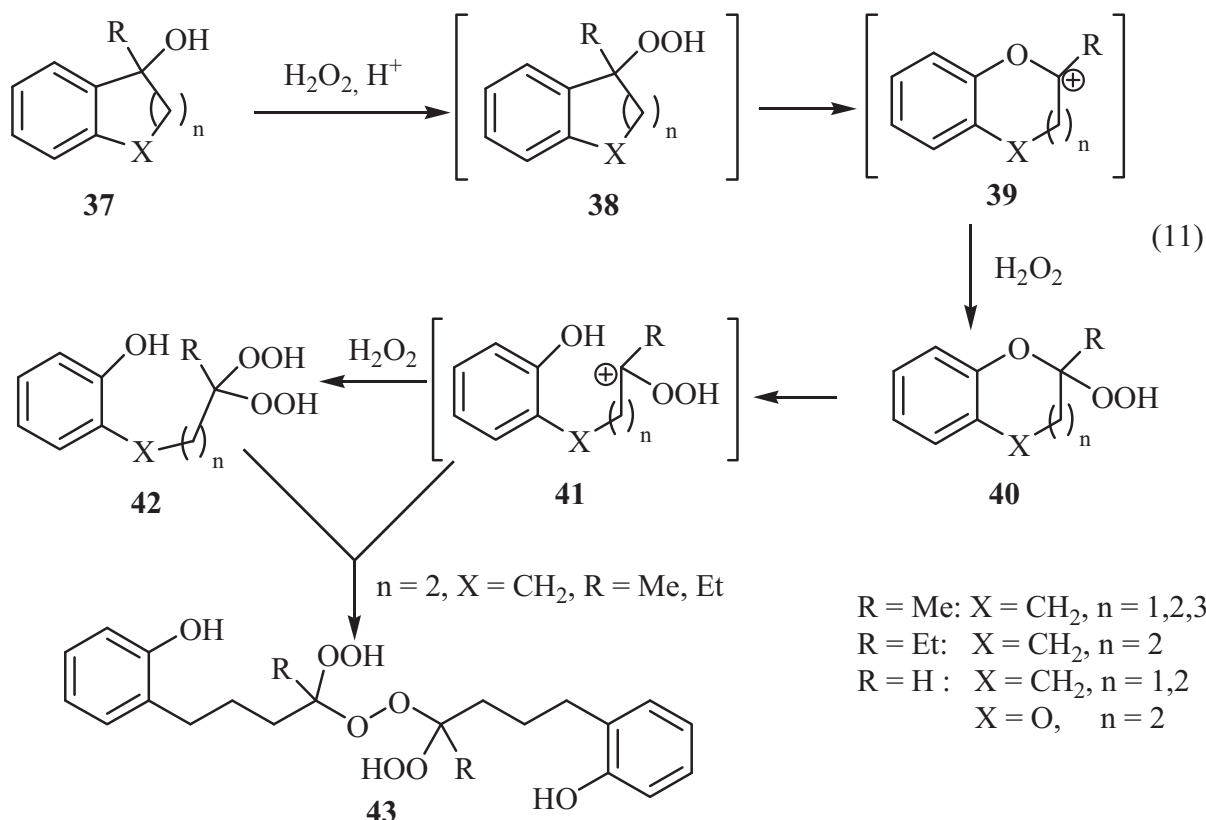
Eine grundsätzlich andere Methode zur Darstellung *gem*-Dihydroperoxide, die ebenfalls vereinzelt angewendet wurde,<sup>[22, 36, 39]</sup> ist die Ozonolyse von Alkenen **31** oder Enolethern in Gegenwart von eth. Wasserstoffperoxidlösung (10).



Aus dem zunächst gebildeten Primärozonid **32** können durch Cycloreversion prinzipiell sowohl die Carbonyloxide **33** als auch **35** erhalten werden. Das gebildete Carbonyloxid **33** kann nun mit dem Wasserstoffperoxid zum gewünschten *gem*-DHP **34** reagieren. Die Reaktion verläuft im Allgemeinen in moderaten Ausbeuten. Die Vorteile liegen in einer gänzlich anderen Klasse von Edukten sowie in der Tatsache, daß diese Methode die einzige generelle in der Literatur beschriebene ist, in welcher primäre aliphatische *gem*-DHPs erzeugt wurden. Im Falle der Enolether ist ein Nachteil, daß das Edukt ebenfalls in einer zusätzlichen Stufe hergestellt werden muß. Des Weiteren kann es, da sich aus beiden Teilen des Eduktes zumindest theoretisch ein Carbonyloxid bilden kann, zu Produktgemischen kommen. Im oben gezeigten Fall ist dies jedoch aufgrund der Instabilität des Carbonyloxids **35** bzw. des DHP **36** unwahrscheinlich, so daß endständige Alkene für die Ozonolyse zu Dihydroperoxiden bevorzugt als Substrate eingesetzt werden. Bei der Ozonolyse von Enolethern (z. B.  $R = OMe$ ) bestimmt demnach die Bildung des stabileren Esters im Vergleich zum Aldehyd/Keton die Regioselektivität zum gewünschten Carbonyloxid.

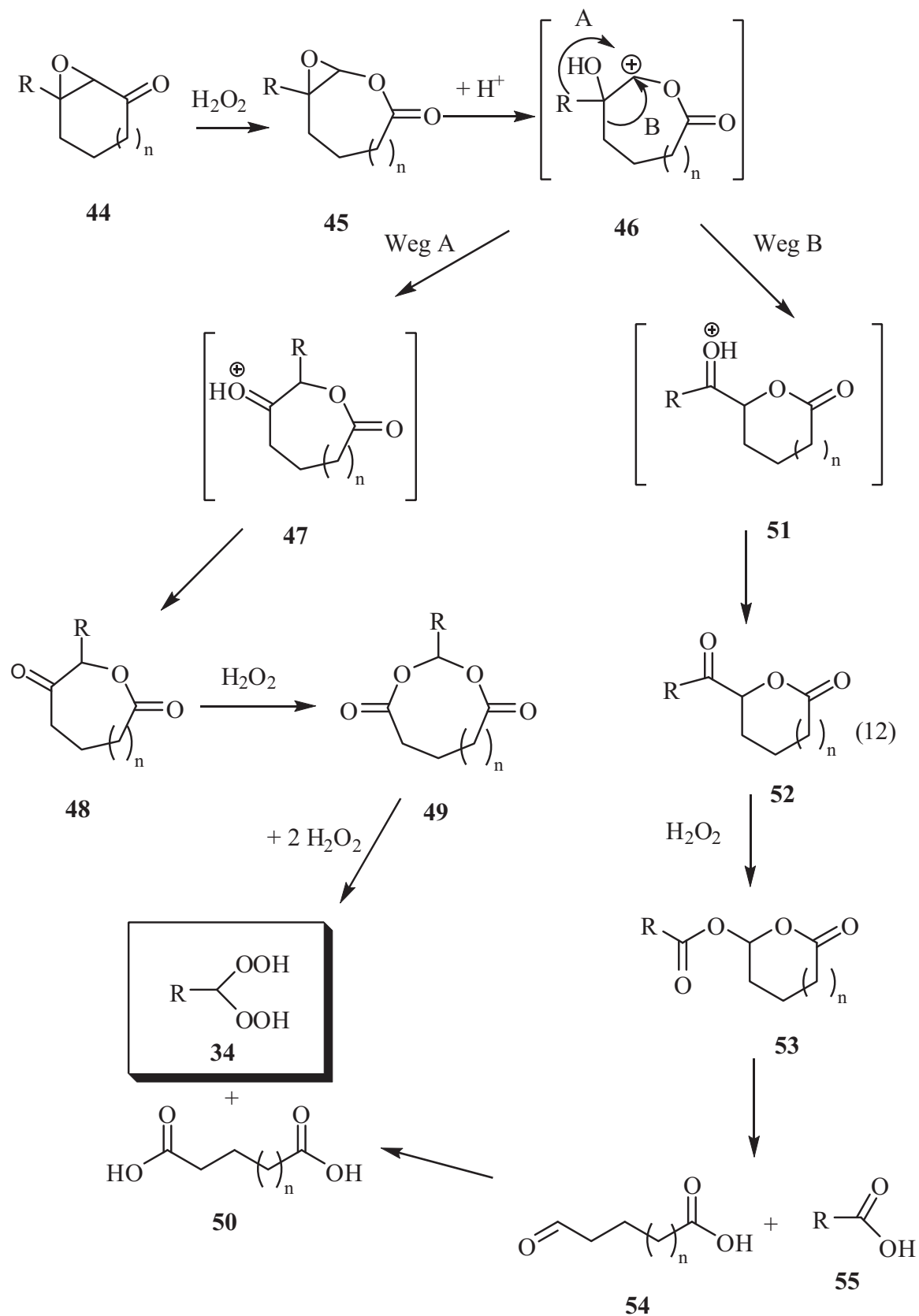
Hamann *et al.* beschrieben zwei grundsätzlich andere Methoden, um *gem*-DHP unter Verwendung von Wasserstoffperoxid darzustellen. Beide verlaufen unter Einbeziehung von Umlagerungen. Die erste Methode verwendet als Substrate sekundäre bzw. tertiäre benzokondensierte Cycloalkanole **37** (11).<sup>[40, 41]</sup>





Werden diese mit 50%igem Wasserstoffperoxid unter Säurekatalyse umgesetzt, so erhält man – je nach eingesetztem Substrat – interessanterweise Hydroperoxydihydrobenzofurane **40** ( $n = 1$ ), *gem*-DHP **42**, sowie in einigen Fällen das entsprechende Bis(hydroperoxy)peroxid **43** anstelle der erwarteten bicyclischen Hydroperoxide **38**. Die hier beschriebene Reaktion stellt einen völlig neuartigen Zugang zu geminalen Dihydroperoxiden dar. Besonders für die sekundären Alkohole ( $\text{R} = \text{H}$ ) ist diese Umlagerung interessant, da sie bis zum Abschluß der dieser Dissertation vorangehenden Diplomarbeit<sup>[42]</sup> neben der Ozonolyse in Gegenwart von Wasserstoffperoxid die einzige Methode war, um primäre *gem*-Dihydroperoxide darzustellen.

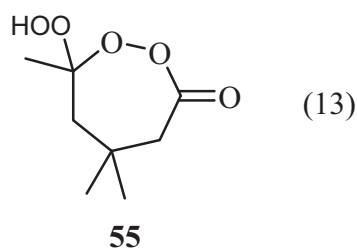
Die zweite von Hamann beschriebene, im Rahmen meiner Diplomarbeit entwickelte Methode bezieht sich auf die Untersuchung der säurekatalysierten Fragmentierungsreaktion cyclischer 3-substituierter Epoxyketone **44** mit Wasserstoffperoxid (12).<sup>[42, 43]</sup>



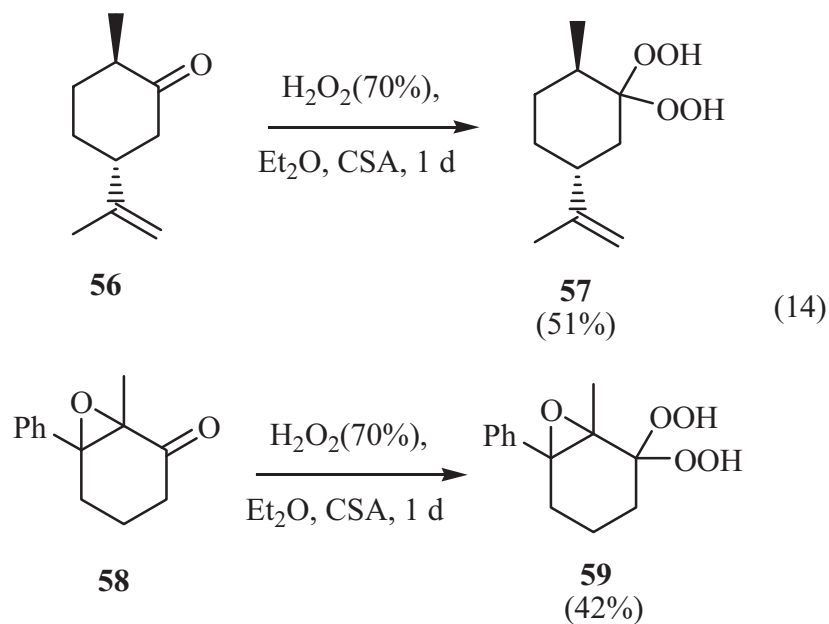
Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte lassen sich durch eine komplexe Abfolge von Umlagerungen und Fragmentierungen wie in (12) aufgezeigt erklären. Nach einer Hock-analogen Umlagerung zu 45 und Epoxidöffnung zu 46 kann es entweder zu einer Wanderung des Rests

R (Weg A) oder einer Ringverengung (Weg B) kommen. Bei Weg A würde unter Protonenabspaltung von Zwischenstufe **47** zunächst das Lacton **48** entstehen. Nach Addition von Wasserstoffperoxid an die Ketogruppe könnte es dann zu einer erneuten Hock-analogen Umlagerung zu **49** kommen. Durch Perhydrolyse des Lacton/Acetals **49** entsteht dann ein primäres DHP **34** sowie die Dicarbonsäure **50**. Im alternativen Weg B entstünde nach Protonenabspaltung das ringverengte Lacton **52**, welches ebenfalls in einer Hock-analogen Reaktion Ester/Acetal **53** bilden könnte. Hydrolyse liefert hier die Carbonsäure **55** sowie den Aldehyd **54**, welcher unter den herrschenden Reaktionsbedingungen leicht ebenfalls zur Dicarbonsäure **50** oxidiert werden kann. Die hier beschriebenen Reaktionen können somit die gefundenen *gem*-DHP, Mono- sowie Dicarbonsäuren erklären.

Mit Hilfe dieser Methode ist es erstmals gelungen, Ethan-1,1-dihydroperoxid **34a** ( $R = CH_3$ ) zugänglich zu machen, das *gem*-DHP mit dem bisher höchsten Gehalt an aktivem Sauerstoff. Weiterhin konnten erstmals ein weiteres primäres *gem*-DHP **34b** ( $R = Et$ ) sowie andere interessante Produkte, darunter ein neuartiges Hydroperoxyperoxolacton **55**, hergestellt werden.



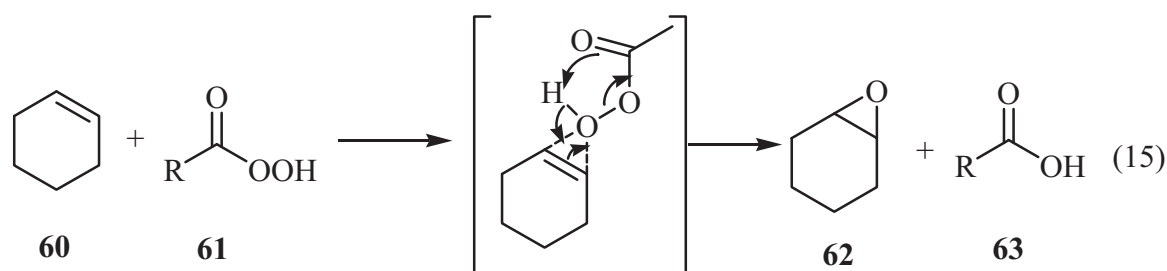
Vorherige Arbeiten im Arbeitskreis Liebscher haben gezeigt, daß *gem*-Dihydroperoxide ebenfalls in einer Zweiphasenreaktion mit Ether und wässriger 70%iger Wasserstoffperoxidlösung unter Säurekatalyse dargestellt werden können.<sup>[42, 44, 45]</sup> Ersetzt man die anfänglich verwendete Schwefelsäure durch Camphersulfonsäure, so werden deutlich weniger Zersetzungs- und Umlagerungsprodukte (z. B. in einer Baeyer-Villiger-ähnlichen Reaktion) und somit höhere Ausbeuten erhalten. Erste Versuche lieferten vielversprechende Resultate (14).



Dihydrocarvon **56** konnte in 51%iger Ausbeute in das entsprechende Dihydroperoxid **57** umgewandelt werden. Es gelang auch, 2,3-Epoxy-2-methyl-3-phenylcyclohexan-1,1-dihydroperoxid **59** in 42%iger Ausbeute aus dem Keton **58** darzustellen. Dies war das bisher erste beschriebene Epoxydihydroperoxid.

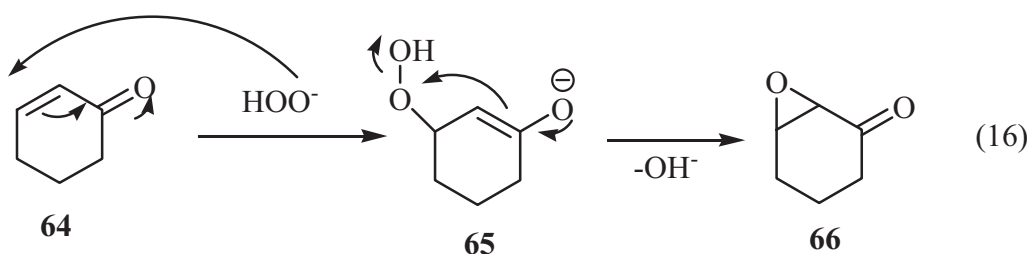
### 1.3 Sauerstoffübertragung auf Alkene: Epoxidierung

Die Epoxidierung von Alkenen mit Persäuren ist eine lange bekannte Reaktion, welche zuerst 1909 von Prilezhaev gefunden wurde.<sup>[2]</sup> Bei der Reaktion wird Sauerstoff über einen sogenannten Butterfly-Übergangszustand, bei dem die Persäure senkrecht zur C=C-Doppelbindung steht, konzertiert übertragen (15).



Sie ist heute, unter Verwendung von *m*-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel, die Standardmethode zur Epoxidierung von Alkenen im Labormaßstab, und wird zum Teil auch in der Industrie noch benutzt.

Die Reaktion läuft nicht bzw. nur schlecht bei elektronenarmen Alkenen ab, insbesondere ungesättigte Carbonylverbindungen geben geringe Selektivitäten. Hierfür wird die 1921 von Weitz und Scheffer gefundene Reaktion mit Wasserstoffperoxid im Basischen bevorzugt.<sup>[46]</sup> Diese unterscheidet sich in mehreren Aspekten von der Prilezhaev-Reaktion. Der wichtigste Unterschied ist, daß der Sauerstoff hier nucleophil übertragen wird. Außerdem wird bei der Reaktion davon ausgegangen, daß in einem zweistufigen Mechanismus zunächst Hydroperoxid addiert und danach in einer intramolekularen S<sub>N</sub>-Reaktion Hydroxid eliminiert wird (16).<sup>[47-49]</sup>



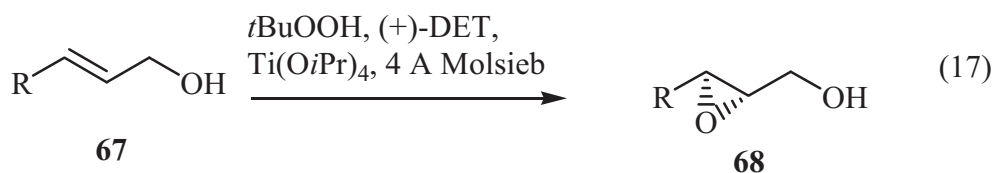
Epoxide, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid, werden in der Industrie im Megatonnenmaßstab hergestellt. Hierfür ist die Prilezhaev-Reaktion allerdings aufgrund von größeren Kosten sowie der Explosionsgefahr der Persäuren ungeeignet. Billigere Oxidationsmittel sind Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und auch andere Hydroperoxide, weswegen versucht wurde und

wird, mit diesen Oxidationsmitteln ebenfalls Epoxidierungen zu erreichen. Im Fall von Ethylenoxid (Oxidation mit Sauerstoff)<sup>[50]</sup> oder Propylenoxid (Oxidation mit Hydroperoxiden, Halcon-Verfahren)<sup>[5]</sup> bzw. Wasserstoffperoxid ist dies auch schon gelungen. Problematisch ist dabei, daß Peroxide normalerweise eher nucleophil sind, weshalb sie schwer mit den ebenfalls nucleophilen Doppelbindungen reagieren können. Aus diesem Grund müssen meist Metallkatalysatoren eingesetzt werden, um die Reaktivität dieser Verbindungen zu erhöhen.

### 1.3.1 Stereoselektive Epoxidierungen

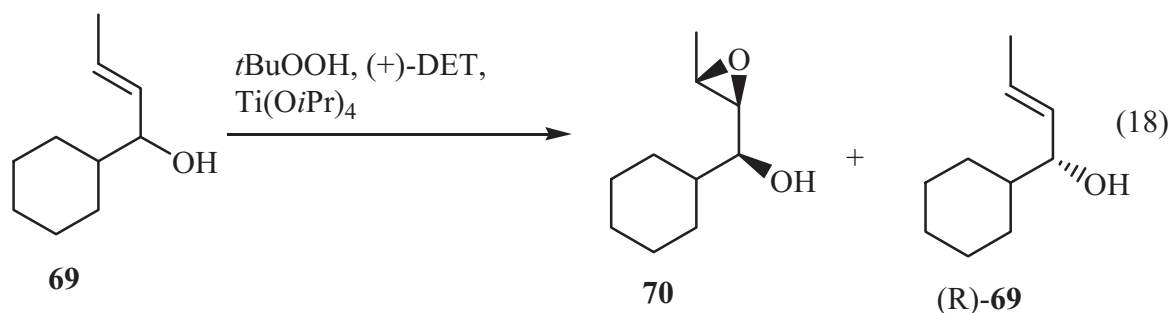
In der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts wurde verstärkt an enantioselektiven Reaktionen geforscht. Eine Ursache liegt unter anderem darin, daß viele Naturprodukte und auch synthetisch hergestellte Wirkstoffe ein oder mehrere Asymmetriezentren besitzen und die entsprechenden Enantiomeren zum Teil völlig unterschiedliche Wirkung zeigen. Das bekannteste Beispiel hierfür ist sicherlich das Thalidomid, welches als Racemat in Contergan Verwendung fand. Neben Reaktionen wie der stereoselektiven Hydrierung oder Aldolreaktion wurde und wird ebenfalls stark auf dem Gebiet der enantioselektiven Epoxidierung geforscht.

1980 gelang Sharpless<sup>[51]</sup> ein Durchbruch auf dem Gebiet der enantioselektiven Epoxidation mit der nach ihm benannten Reaktion der Epoxidierung von Allylalkoholen (17).



Das Besondere an dieser Reaktion ist, daß sie gewöhnlich hoch enantioselektiv abläuft und sich das entstehende Produkt in seiner Stereokonformation vorhersagen läßt. Zunächst in stöchiometrischen Mengen, später unter Verwendung von Molsieb auch in katalytischen Mengen konnten mit Titan-tetraisopropylat, Diethyltartrat und dem Oxidationsmittel *t*-Butylhydroperoxid Allylalkohole epoxidiert werden. Als Übergangszustand wird dabei ein *in-situ* gebildeter Komplex aus den Edukten sowie dem Weinsäureester und Titan(IV) angenommen. Da beide Enantiomere der Weinsäure leicht zugänglich sind, können somit beide Enantiomere des entsprechenden Epoxids erhalten werden. Die Sharpless-Epoxidierung ist somit die erste wirklich praktische und in der Folgezeit auch praktisch angewendete (sowohl in der Forschung<sup>[52-54]</sup> als auch der Industrie<sup>[55]</sup>) enantioselektive Epoxidierung. Auch diese Epoxidierung hat jedoch Einschränkungen, in diesem Fall die Substratbreite. Als Substrate können zunächst nur primäre Allylalkohole eingesetzt werden.

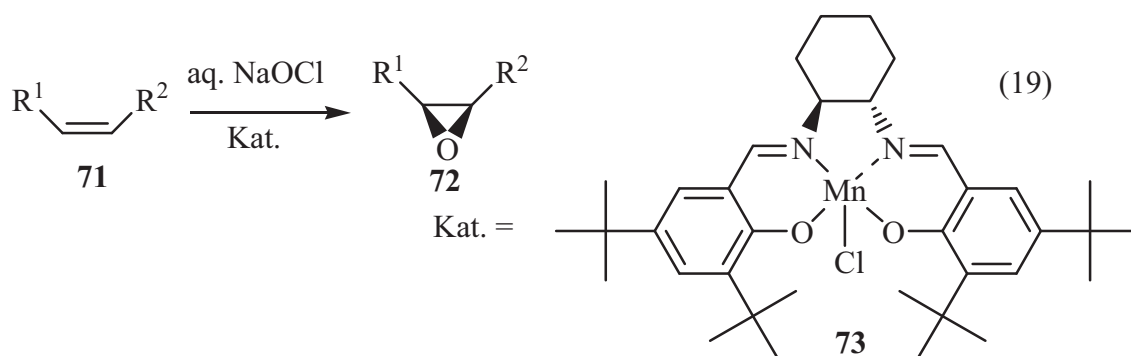
Im Fall der sekundären Allylalkohole tritt im Allgemeinen eine Racematspaltung auf (18).



Wie in diesem Fall bei Allylalkohol **69**<sup>[56]</sup> wird zunächst das (S)-Enantiomer diastereoselektiv zu **70** epoxidiert, während das (R)-Enantiomer deutlich langsamer reagiert und so ebenfalls in hoher Enantiomerenreinheit isoliert werden kann. Dies ist ein typischer Fall eines matched – mismatched - case.

Weniger gute Enantiomerenüberschüsse können bei Homoallylalkoholen gefunden werden, bei tertiären<sup>[57]</sup> Allylalkoholen sowie allen anderen Alkenen findet im Allgemeinen kein Umsatz statt.

Eine weitere wichtige Variante der enantioselektiven Epoxidierung ist die sogenannte Jacobsen-Epoxidierung. Die Jacobsen-Epoxidierung wird mit einem chiralen Mangan(II)-salen-komplex **73** als Katalysator und Hypochlorit als stöchiometrischem Oxidans durchgeführt (19) und benötigt als Substrate di- oder trisubstituierte Alkene. *Cis*-ständige Olefine **71** reagieren hierbei besonders selektiv, *trans*-Olefine kaum.<sup>[58, 59]</sup>



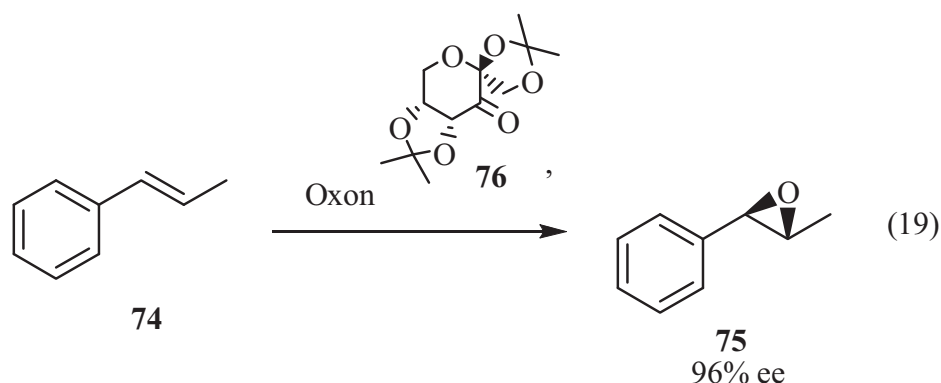
In der Folgezeit wurden immer wieder Systeme mit Salenliganden für asymmetrische Reaktionen untersucht.<sup>[60-62]</sup>

Allgemein ist die übergangsmetallkatalysierte asymmetrische Epoxidierung Gegenstand intensiver Forschung.<sup>[63]</sup> Traditionell werden Titan-, Vanadium- und Molybdänkomplexe verwendet, aber auch Ruthenium<sup>[64]</sup>, Eisen<sup>[65]</sup> und viele andere Übergangsmetalle werden verwendet.

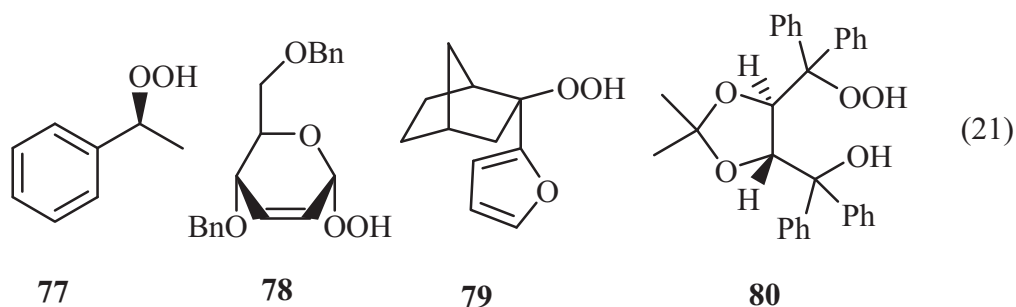
Ein häufiger Beweggrund für die Entwicklung immer neuer Systeme von Katalysatoren stellt die Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidans dar,<sup>[66]</sup> welches umweltfreundlicher als

die sonst gebräuchlichen Oxidationsmittel wie z.B. Hypochlorit oder Iodosobenzen ist. Neueste Ergebnisse hierbei basieren auf Titan-Salan(Salalen)-Komplexen<sup>[67-69]</sup>, Niob-Salan-Komplexen<sup>[70]</sup> sowie Eisenkomplexen<sup>[65]</sup>. In diesem Zusammenhang wurden gute Enantioselektivitäten bei mehrfachsubstituierten und auch terminalen Alkenen sowie bei Allyl- und Homoallylalkoholen erzielt.

Basierend auf einer verhältnismäßig neuen Epoxidierung mit (z.T. *in-situ* hergestellten) Dioxiranen veröffentlichten Shi *et al.* aufbauend auf Ergebnissen mit anderen chiralen Ketonen<sup>[71]</sup> eine organokatalytische Variante, in der ein chirales Keton, z.B. das Fructose-basierte „Shi-Keton“ **76**, mit Oxone® in ein Dioxiran überführt wird und entsprechende Alkene oxidieren kann.<sup>[72]</sup> Abhängig vom eingesetzten Keton können viele verschieden substituierte Alkene mit sehr hohen Enantiomerenüberschüssen epoxidiert werden (19). Alternativ zu Oxone® kann auch Wasserstoffperoxid in Acetonitril (Payne-Reagens) als Oxidans eingesetzt werden, welches *in-situ* Imidopereessigsäure bildet.



Eine prinzipiell andere Möglichkeit zur asymmetrischen Epoxidierung stellt die Verwendung von optisch aktiven Hydroperoxiden dar.<sup>[73, 74]</sup> Hierbei bedient man sich gern des sogenannten „chiral pool of nature“, daß heißt, man derivatisiert Naturstoffe, welche relativ billig und in großer Menge natürlich produziert werden. Adam *et al.* erzielten erste Erfolge mit dem durch kinetische Racematspaltung mittels Meerrettichperoxidase gewonnenen 1-Phenylethylhydroperoxid **77**.<sup>[75]</sup>



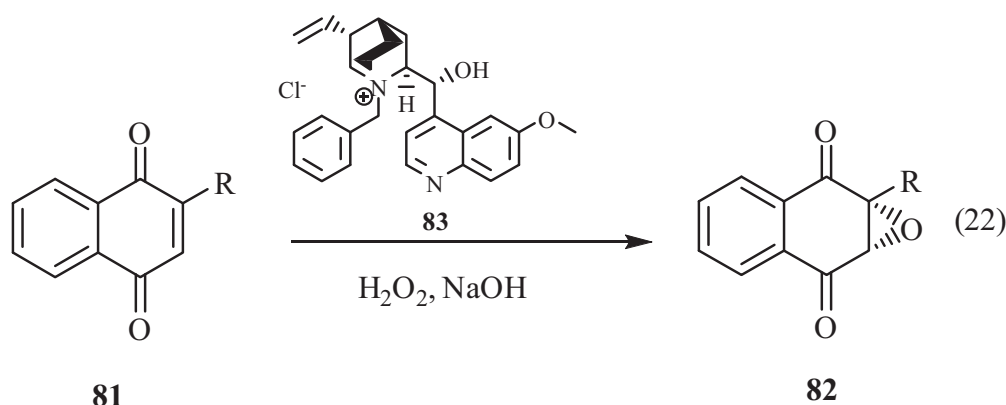


Weiterhin wurden Hydroperoxide aus Zuckern<sup>[76-78]</sup> (z. B. **78**), verschiedenen Terpenen oder Terpenderivaten<sup>[79, 80]</sup> (z. B. **79**) oder TADDOLen<sup>[81-83]</sup> **80** synthetisiert und für die Epoxidierung eingesetzt. Im Fall der zuckerbasierten Hydroperoxide gelang sogar die Epoxidierung von terminalen Alkenen mit guten Enantiomerenüberschüssen.<sup>[77]</sup> Terminale Alkene sind eines der schwierigsten Substrate sowohl für die katalytische nicht-asymmetrische als auch für die asymmetrische Epoxidation. Ein Nachteil der Verwendung von optisch aktiven Oxidationsmitteln ist allerdings, daß das Oxidationsmittel verbraucht wird, weshalb versucht werden sollte, dessen Synthese so einfach wie möglich zu gestalten sowie eventuell das Abbauprodukt wiederzugewinnen und zur Herstellung des entsprechenden Hydroperoxids zu verwenden.

Eine dritte Möglichkeit bieten enzymatische Varianten der Epoxidierung. Indem die natürlichen Enzyme wie zum Beispiel Cytochrom P450 zur Epoxidierung genutzt werden, können ebenfalls zum Teil beachtliche Enantiomerenüberschüsse erzielt werden. Diese Methoden wurden kürzlich von Li *et al.* zusammenfassend beschrieben.<sup>[84]</sup>

### 1.3.2 Epoxidierung von elektronenarmen Alkenen

Bei der enantioselektiven Epoxidierung von elektronenarmen Alkenen wurden ebenfalls schon in den siebziger und achtziger Jahren von mehreren Arbeitsgruppen Synthesemöglichkeiten vorgestellt. Wynberg *et al.* waren die ersten, die in einer Reihe von Publikationen ungesättigte Ketone, besonders *trans*-Chalcone und Chinone, in Gegenwart von chiralen Phasentransferkatalysatoren (von Chinin abgeleitet) epoxidierten (22).<sup>[85]</sup>



Die sogenannte Julia-Colonna-Reaktion kann als Zwei- oder Dreiphasenreaktion mit einem Polyaminosäurederivat als Katalysator durchgeführt werden.<sup>[86]</sup> Zu weiteren Methoden sind mehrere ausführliche Reviews erschienen.<sup>[87, 88]</sup> Im Folgenden soll insbesondere auf die a-

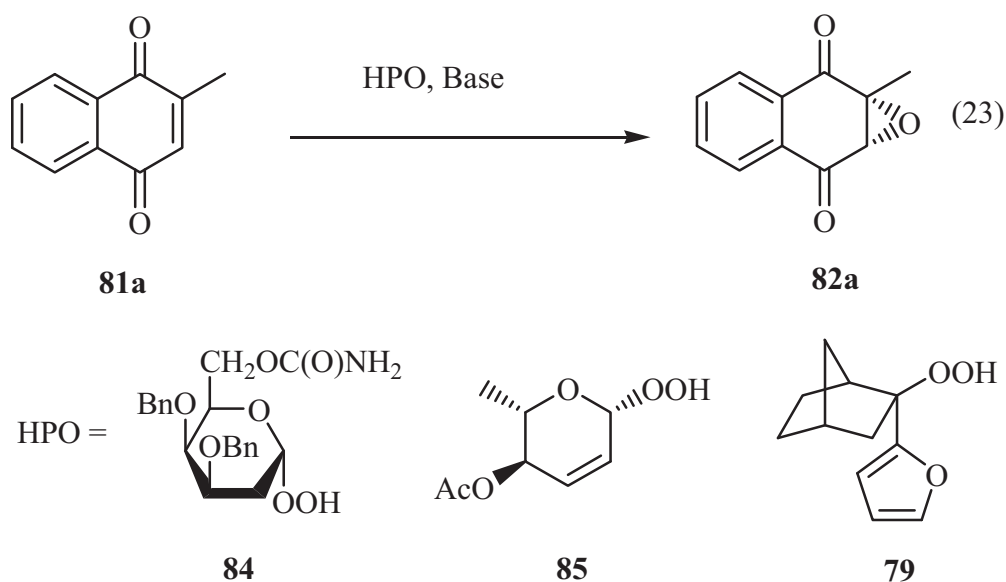
symmetrische Epoxidierung von Chinonen näher eingegangen werden, die auch Gegenstand der vorliegenden Dissertation ist.

Hier finden sich relativ wenig Veröffentlichungen, welche in drei prinzipiellen Methoden unterteilt werden können: Zum einen die Methode der Phasentransferkatalyse mit einem chiralen quarternären Ammoniumsalz, zunächst von Wynberg (22) erforscht.<sup>[85]</sup> Später haben Arai und Shiori<sup>[89]</sup> sowie Berkessel<sup>[90]</sup> mit anderen, ebenfalls von Chinchonaalkaloiden abgeleiteten quarternären Ammoniumsalzen, deutlich bessere Ergebnisse erzielt.

Kürzlich ist von Lattanzi eine Epoxidierung von Menadion (Vitamin K<sub>3</sub>) mit Hilfe von Diphenylprolinol erschienen, die Enantioselektivitäten waren allerdings eher gering (14%).<sup>[91]</sup> Diese Methode basiert auf der intermediären Bildung eines chiralen Iminiumsalzes, welches nach der Epoxidierung wieder zerfällt.

Die dritte Methode der Epoxidierung bedient sich eines chiralen Hydroperoxids. Taylor<sup>[92-94]</sup> und Chmielewski<sup>[95, 96]</sup> benutzten dazu von Zuckern abgeleitete (**84**, **85**), Lattanzi<sup>[97]</sup> norcampherbasierte Hydroperoxide **79** (23).

Schließlich wurde von Colonna<sup>[98-100]</sup> enzymatisch mit BSA ebenfalls eine enantioselektive Epoxidation erreicht. Die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse waren zum Teil recht gut, aber auch sehr stark substratabhängig.



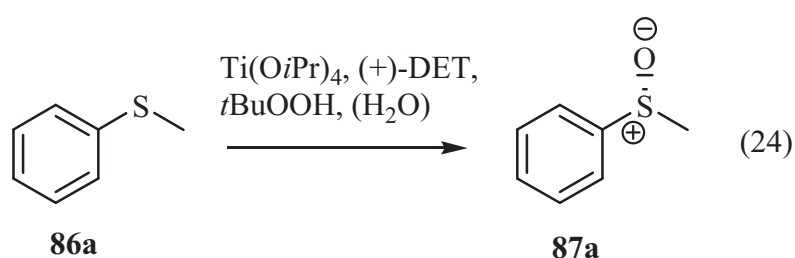
Bei Vergleichen der Arbeiten kann man unter anderem erkennen, daß von den eingesetzten Substanzen Vitamin K<sub>3</sub> **81a** das forderndste Substrat darstellt. Die Enantioselektivitäten waren generell niedriger als mit den meisten anderen Substraten. Allgemein sind im Gegensatz zu anderen Klassen von Alkenen die Enantioselektivitäten vergleichsweise niedrig; der beste Wert für Vitamin K<sub>3</sub> wurde von Berkessel *et al.* mit 85% erreicht, allerdings nur durch Erset-

zen von Wasserstoffperoxid durch Hypochlorit als Oxidans. Bei den chiralen Hydroperoxiden wurde ein Wert von 78% *ee* mit **85** als Oxidans erreicht,<sup>[93]</sup> allerdings bei einer Ausbeute von nur 34%.

## 1.4 Sulfidoxidation

Während Epoxidierungen von Alkenen wahrscheinlich eine der wichtigsten Sauerstoffübertragungen darstellen, gibt es natürlich noch viele weitere Arten der Sauerstoffübertragung. Eine davon, die Sulfidoxidation, soll hier ebenfalls erwähnt werden.

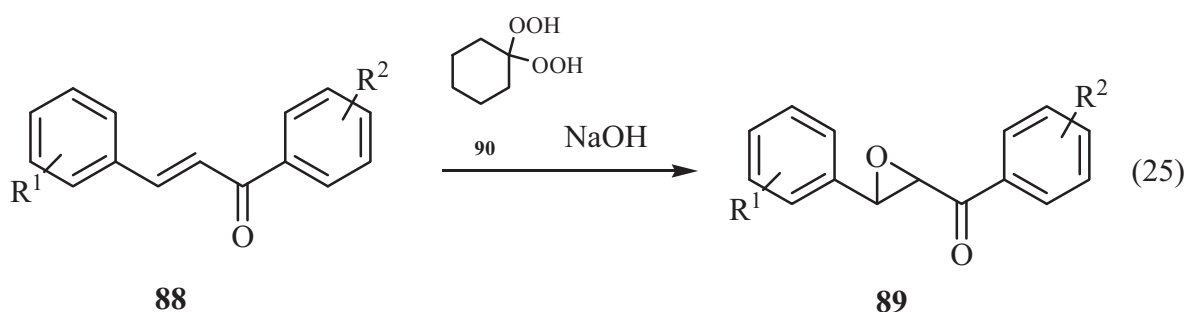
Die Sulfidoxidation erzeugt aus organischen Sulfiden die entsprechenden Sulfoxide und Sulfone. Diese sind für verschiedene Anwendungen, zum Beispiel als Synthesebaustein oder auch im pharmazeutischen Bereich relevant. Bereits früh wurde erkannt, daß sich die Oxidation dieser Sulfide relativ einfach mit Wasserstoffperoxid erreichen läßt. Ein Problem besteht jedoch darin, daß der Reaktivitätsunterschied zwischen Sulfid und Sulfoxid gegenüber Oxidationsmitteln nicht besonders groß ist, so daß es zum Teil schwierig ist, selektiv das Sulfoxid zu erhalten. Sulfoxide mit verschiedenen Substituenten besitzen zudem ein Schwefelzentriertes Asymmetriezentrum im Molekül; das Racemisieren durch Durchschwingen des freien Elektronenpaares tritt erst bei höheren Temperaturen auf. Enantiomerenreine Sulfoxide stellen wichtige Synthesebausteine dar, außerdem werden sie als Liganden für asymmetrische Reaktionen verwendet.<sup>[101]</sup> Kagan<sup>[102]</sup> und Modena<sup>[103]</sup> entwickelten schon 1984 unabhängig voneinander durch Modifikation der Sharplessbedingungen eine Methode zur enantioselektiven Oxidation von Sulfiden (24).



Beide Methoden setzen die Reagenzien Titan-tetra-isopropylat, Diethyltartrat und *t*-Butylhydroperoxid in stöchiometrischen Mengen zu, wobei die Methode von Kagan später noch verbessert wurde,<sup>[104]</sup> so daß nur 10% Titan-tetra-isopropoxid eingesetzt werden mussten. Während nach der Methode von Modena unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet wurde, setzte Kagan genau definierte Mengen Wasser zu, um hohe Enantioselektivitäten zu erlangen. In den letzten Jahren sind basierend auf dem Erfolg dieser Pionierarbeiten sehr viele neue Methoden der enantioselektiven Sulfidoxidation entwickelt worden.<sup>[105]</sup>

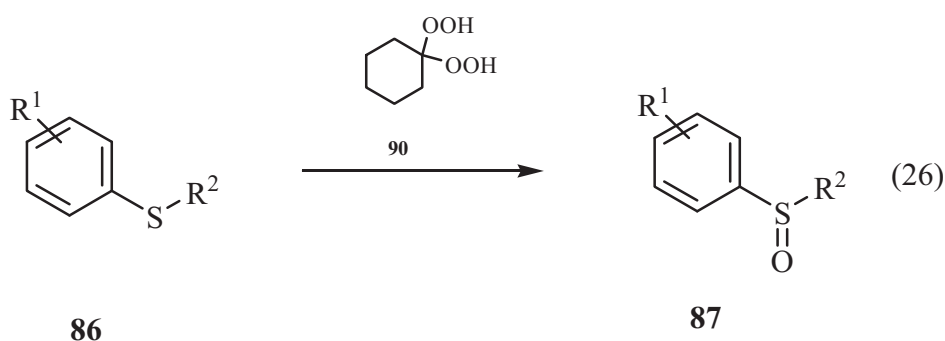
## 1.5 Geminale Dihydroperoxide zur Sauerstoffübertragung

Obwohl *gem*-DHPs sich zumindest strukturell gut zur Übertragung von Sauerstoff analog zu einfachen Hydroperoxiden eignen sollten, findet sich in der Literatur bisher wenig zu diesem Thema. Das liegt sicherlich auch daran, daß es erst seit kurzem Methoden zur Darstellung der Dihydroperoxide gibt, welche ein etwas breiteres Substratspektrum tolerieren. Ein erster Artikel beschreibt 2006 den Einsatz von Cyclododecandihydroperoxid als stabiles und nichthygroskopisches Oxidationsmittel für die Phosphoramiditmethode zur Synthese von Oligonukleotiden.<sup>[106]</sup> Zhao *et al.* verwendeten Cyclohexandihydroperoxid **90** zur Epoxidierung von Chalconen **88** analog einer Weitz-Scheffer-Reaktion (25).<sup>[107]</sup>



Durch Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe Liebscher wurde gefunden, daß Ethandihydroperoxid in der Lage ist, Sulfide wie Thioanisol selektiv zum Sulfoxid zu oxidieren. Weiterhin konnte Styren ebenfalls ohne einen Katalysator zu Styrenoxid epoxidiert werden.<sup>[108, 109]</sup>

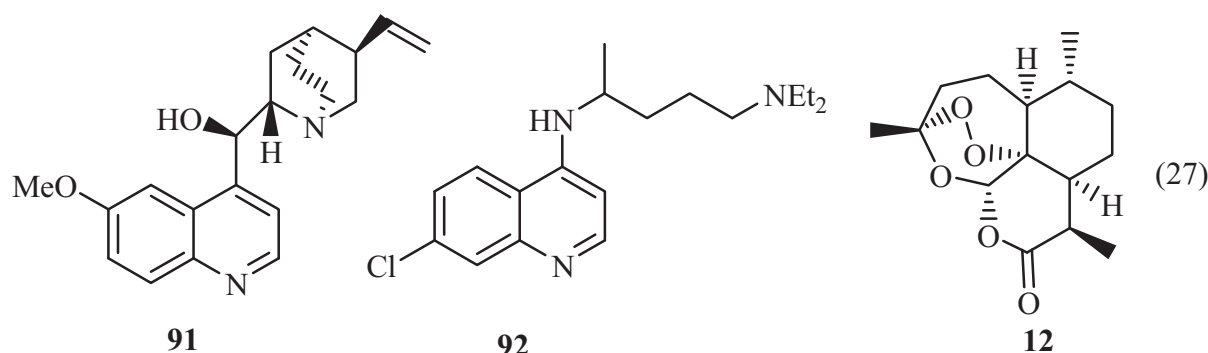
Im Bearbeitungszeitraum der vorliegenden Dissertation wurde von Venkateswarlu *et al.* die Möglichkeit der Sulfidoxidation zu Sulfoxiden mit äquimolaren Mengen Cyclohexandihydroperoxid **90** gefunden (26).<sup>[38]</sup> Sie entwickelten eine Vorschrift, nach der diverse Arylsulfide **86** in Ausbeuten von 79-93% in die entsprechenden Sulfoxide überführt werden konnten. Da ein Äquivalent DHP jedoch zumindest theoretisch zweimal Sauerstoff übertragen kann, wurde hier mit der doppelt notwendigen Menge Oxidationsmittel gearbeitet.



Es sind bisher allerdings keine Beispiele publiziert worden, wo Dihydroperoxide dazu benutzt wurden, stereoselektiv Sauerstoff zu übertragen.

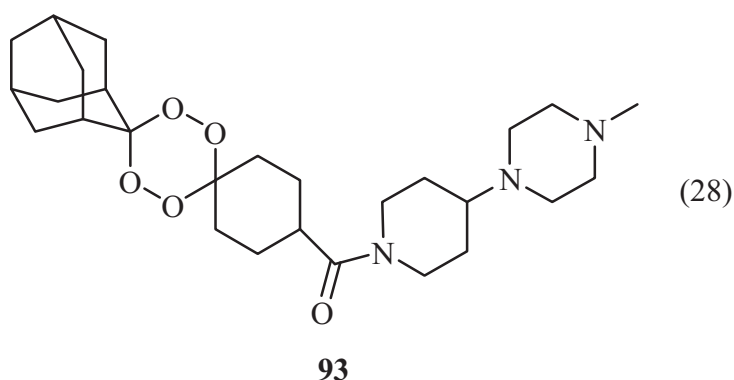
## 1.6 Cyclische Peroxide - 1,2,4,5-Tetroxane

Malaria ist eine der gefährlichsten parasitären Infektionskrankheiten weltweit. Die Erreger, Einzeller der Gattung *Plasmodium*, werden im Allgemeinen durch die Anophelesmücke beim Stechen übertragen. Bereits im 17. Jahrhundert wurden Extrakte der Rinde des Chinabaums zur Behandlung von Malaria benutzt. Das darin enthaltene Chinin **91** wird auch heute noch zur Suppression der Malariasymptome verwendet. Weitaus häufiger werden jedoch die synthetisch hergestellten Derivate Chloroquin **92** und Mefloquin benutzt.



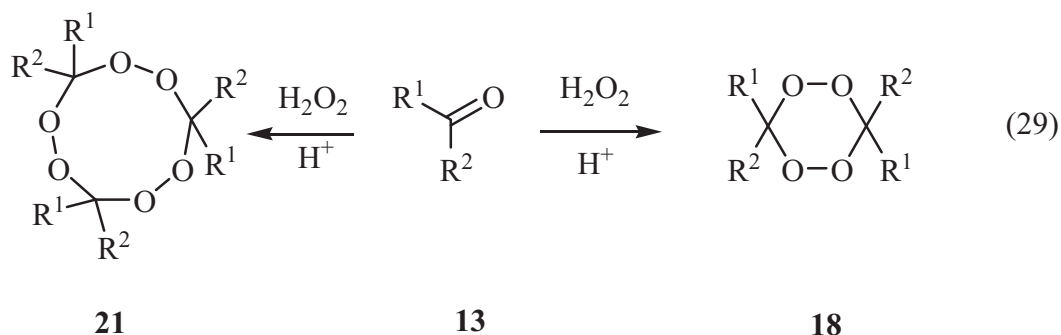
In den letzten Jahrzehnten fand man jedoch eine zunehmende Resistenz der Malariaerreger, vor allem der gefährlichsten Variante *Plasmodium falciparum*, gegen diese Medikamente. Unter anderem deswegen wurden in China in den 60er Jahren bekannte pflanzliche Heilmittel auf die zugrundeliegenden Wirkstoffe untersucht. In den Blättern des Einjährigen Beifusses (*Artemisia annua* L.) fand man als Substanz mit der höchsten Antimalariaaktivität das Artemisinin **12**.<sup>[110]</sup> Im folgenden wurden mehrere Totalsynthesen publiziert, die jedoch industriell keine Bedeutung haben.<sup>[111]</sup> Trotzdem werden Artemisinin **12** und davon abgeleitete Derivate, die durch Extraktion aus *Artemisia annua* gewonnen werden, als Medikament gegen Malaria insbesondere in Gebieten mit bekannter Chloroquin- oder Mefloquinresistenz eingesetzt. Durch gezielte Forschung wurde relativ schnell ermittelt, daß die grundlegende Wirkung des Artemisinins **12** und seiner Derivate auf dem Trioxanring basiert.<sup>[112]</sup> Über die spezifische Wirkung herrscht jedoch weiterhin Unklarheit. Es wird davon ausgegangen, daß der Trioxanring in den Blutzellen, in denen die Parasiten sich vermehren, von vorhandenen Eisen-Spezies zersetzt wird und die entstehenden C-basierten Radikale die Parasitenzellen abtöten.<sup>[113]</sup> Aufgrund der Tatsache, daß die Kosten für Artemisinin relativ hoch sind, wurde versucht, synthetische Analoga zu Artemisinin zu finden. Diese sollten möglichst eine Endoperoxidstruktur

aufweisen, um in ähnlicher Weise wirksam werden zu können. Als besonders gut geeignet haben sich 1,2,4-Trioxolane, 1,2,4-Trioxane sowie 1,2,4,5-Tetroxane herausgestellt. Eine gute Zusammenfassung über die erzielten Ergebnisse bieten zum Beispiel Šolaja et al.<sup>[114]</sup> Von den drei genannten Verbindungsgruppen weisen besonders die 1,2,4,5-Tetroxane sowohl in Aktivität als auch in Stabilität die besten Werte auf. Einige Tetroxane weisen eine vergleichbare Aktivität wie Artemisinin auf. Kürzlich wurde ein synthetisches 1,2,4,5-Tetroxan (Adamantylderivat **93**) für die klinische Testung freigegeben.<sup>[115]</sup>



Auch wenn über 250 verschiedene Tetroxane beschrieben wurden, konnte bisher noch keine klare Struktur-Wirkungsbeziehung in der Aktivität gegen Malaria gefunden werden. 1,2,4,5-Tetroxane können nach verschiedenen Methoden hergestellt werden, wobei man prinzipiell zwischen der Synthese von symmetrischen und unsymmetrischen Tetroxanen unterscheiden muß.

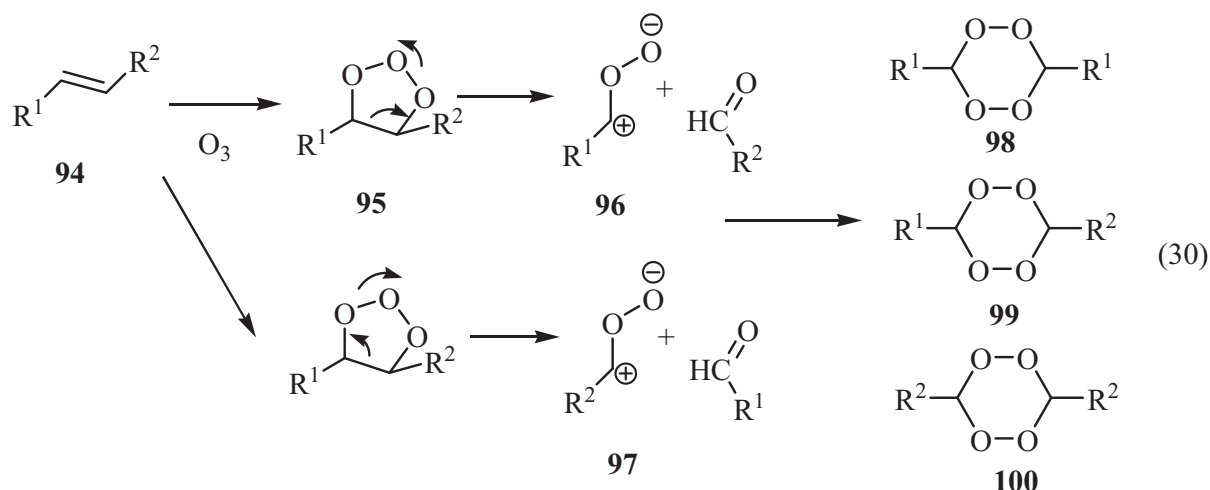
Symmetrische Tetroxane **18** können am einfachsten durch säurekatalysierte Kondensation von Ketonen oder deren Derivaten (z.B. Ketalen, Enolethern) mit Wasserstoffperoxid hergestellt werden (29).<sup>[116-121]</sup>



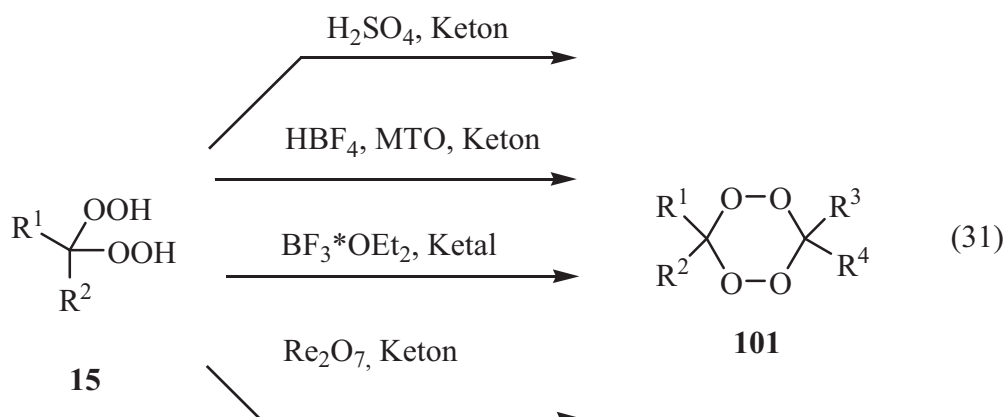
Nachteil dieser Art der Darstellung ist allerdings, daß abhängig von den Reaktionsbedingungen auch Nebenprodukte auftreten. Neben nichtperoxidischen Nebenprodukten sind dies vor allem die entsprechenden 1,2,4,5,7,8-Hexaoxonane **21**, welche relativ schwer von den

Tetroxanen abzutrennen sind. Außerdem müssen die Reaktionsbedingungen meistens an das entsprechende Substrat angepaßt werden. Bei der Cyclokondensation von Aceton mit Wasserstoffperoxid kann es sogar zum Triacetontriperoxid (TATP **21**,  $R^1=R^2=Me$ ) als Hauptprodukt kommen.<sup>[122]</sup> TATP stellt einen bekannten Sprengstoff dar.

Symmetrische Tetroxane können ebenfalls durch Ozonolyse von Alkenen,<sup>[123-125]</sup> Vinylethern<sup>[126, 127]</sup> oder O-Methyloximen<sup>[128, 129]</sup> dargestellt werden (30). Hierbei kann von einer Dimerisierung der Carbonyloxid-Zwischenstufe **96** bzw. **97** ausgegangen werden. Nebenprodukt wäre dabei zum Beispiel das entsprechende Trioxolan, auch kann es bei nicht symmetrischen Alkenen prinzipiell zur Bildung von zwei verschiedenen Carbonyloxiden und damit zu mehreren 1,2,4,5-Tetroxanen **98-100** kommen.



Interessanter aus synthetischer Sicht, da schwieriger herzustellen, aber auch vom biologischen Standpunkt aus, da eine größere Vielfalt von Produkten möglich ist, sind unsymmetrisch substituierte 1,2,4,5-Tetroxane **101**. Es wurde gefunden, daß unsymmetrische Peroxidverbindungen im Vergleich zu symmetrischen oft eine bessere Antimalariaaktivität zeigen.<sup>[23, 130]</sup> Es ist zwar auch möglich, unsymmetrische 1,2,4,5-Tetroxane durch Kondensation von zwei unterschiedlichen Ketonen mit Wasserstoffperoxid herzustellen,<sup>[131]</sup> jedoch ist die Zahl der Nebenprodukte noch größer als bei symmetrischen Tetroxanen. Im Allgemeinen werden die unsymmetrisch substituierten Vertreter daher über mehrstufige Synthesen hergestellt. Ausgangsprodukte sind dabei fast immer *gem*-Dihydroperoxide **15** und Ketone bzw. deren Derivate (31). Eine Möglichkeit, die an einigen steroidal Substraten beschrieben ist, verwendet als Katalysator der Reaktion zwischen DHPs und Ketonen konz. Schwefelsäure.<sup>[23]</sup> Vom bis-TMS-geschützten DHP ausgehend können in Gegenwart von TMS-triflat ebenfalls 1,2,4,5-Tetroxane hergestellt werden.<sup>[36]</sup>

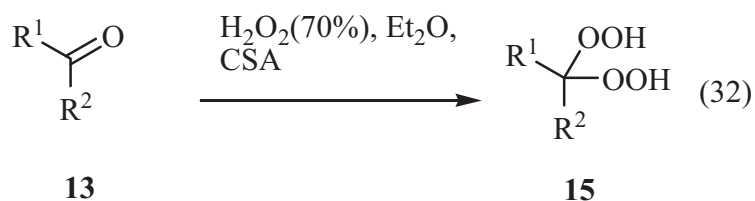


Eine dritte Methode verwendet Tetrafluorborsäure unter Methyltrioxorhenium (MTO)-Katalyse, wobei bei vielen Substraten für gute Ausbeuten fluoridierte Alkohole als Lösungsmittel verwendet werden müssen.<sup>[26]</sup> Dafür können die *gem*-DHPs in einer Eintopfreaktion zunächst aus Ketonen und Wasserstoffperoxid hergestellt werden, während als zweiter Schritt die Tetroxanbildung stattfindet. Terent'ev *et al.* berichteten über eine  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -katalysierte Kondensation von *gem*-Dihydroperoxiden mit Acetalen oder Ketalen.<sup>[132]</sup> Kürzlich wurde auch eine Reaktion von Ketonen mit DHPs unter Rhenium(VII)oxidkatalyse beschrieben.<sup>[133]</sup>



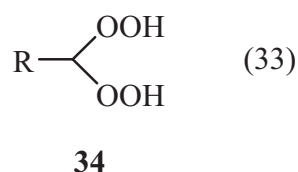
## 2 Zielstellung

Kürzlich wurde im Arbeitskreis Liebscher eine neue Methode zur Herstellung von, *gem*-Dihydroperoxiden **15** gefunden und an wenigen Beispielen getestet.<sup>[42, 44]</sup> Dabei wurden Ketone mit 70%igem Wasserstoffperoxid in einer Zweiphasenreaktion in Diethylether unter Verwendung von Camphersulfonsäure als Katalysator umgesetzt (32).



Im Verlauf dieser Dissertation sollte nun versucht werden, die dort gefundene Methode als umfassendes Werkzeug zur Darstellung *gem*-DHPs zu etablieren. Zunächst galt es, die besten Bedingungen für die Synthese von geminalen Dihydroperoxiden durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen zu ermitteln. Weiterhin war die Leistungsfähigkeit der Reaktion an der Synthese verschiedener bekannter und unbekannter DHPs zu testen, um einen Vergleich mit anderen Methoden der Herstellung von Dihydroperoxiden zu haben.

Ethan-1,1-dihydroperoxid (**34a**, R = CH<sub>3</sub>), das Dihydroperoxid mit dem bisher größten Anteil an aktivem Sauerstoff, konnte bei der Reaktion von Epoxyketonen mit 70%igem Wasserstoffperoxid isoliert werden.<sup>[42]</sup> Es erwies sich als bemerkenswert stabil. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte nun geprüft werden, ob sich nach der CSA-Katalyse Methode (32) auch primäre aliphatische *gem*-DHPs **34**, welche bisher nur durch Ozonolyse zugänglich waren, vergleichsweise einfach aus Aldehyden herstellen lassen.



Ein wichtiges Ziel war es, enantiomerenreine geminale Dihydroperoxide darzustellen, wofür zum Teil zunächst Ketone als entsprechenden Vorläufer gefunden bzw. synthetisiert werden müssen.

Die dargestellten DHPs sollten dann in Sauerstofftransferreaktionen und als Synthesebausteine für cyclische Peroxide eingesetzt werden.

Für die Sauerstoffübertragung sollte insbesondere die Epoxidierung, aber auch die Sulfidoxidation untersucht werden. Eine enantioselektive Reaktion war dabei anzustreben.

Für die Synthese von cyclischen Peroxiden, insbesondere der 1,2,4,5-Tetroxane, waren auf Grund des Neuheitscharakters vorwiegend die primären *gem*-DHP von Interesse. Die so synthetisierten Verbindungen waren umfassend zu charakterisieren und in Kooperation auf ihre Antimalariaaktivität zu untersuchen.

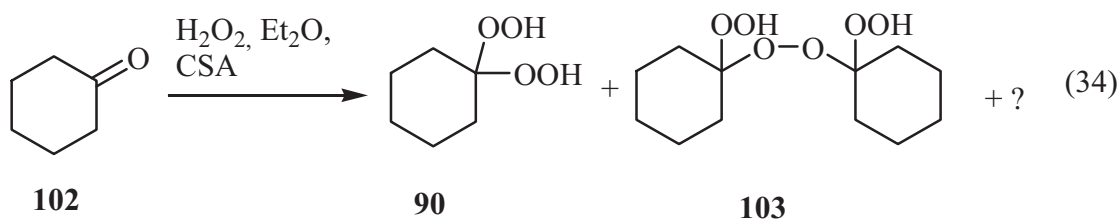
### 3 Allgemeiner Teil

#### 3.1 Herstellung der *gem*-Dihydroperoxide

##### 3.1.1 Darstellung aus Ketonen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70%)

##### 3.1.1.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Für die Herstellung der *gem*-DHP sollten zunächst einmal die Reaktionsbedingungen optimiert werden. Als Modellreaktion bot sich die Hydroperoxidierung von Cyclohexanon **102** zu Cyclohexylidendihydroperoxid **90** an, die nach anderen Methoden wiederholt beschrieben wurde (beispielsweise in <sup>[21, 25, 28, 30-33, 35]</sup>). Darüber hinaus ist das Produkt verhältnismäßig stabil und besitzt ein einfaches NMR-Spektrum. Das Bis(hydroperoxy)peroxid **103**<sup>[25]</sup> sowie das entsprechende Tetroxan<sup>[132]</sup> bzw. Hexaoxanonan<sup>[134]</sup> als potentielle Nebenprodukte waren bereits bekannt und charakterisiert und standen somit für Vergleichszwecke zur Verfügung.



Unterwirft man Cyclohexanon den vorher im Arbeitskreis Liebscher verwendeten Reaktionsbedingungen (auf 10 mmol Edukt 2 mL Diethylether, 2 mL 70%iges Wasserstoffperoxid (entspricht ca. 4 Äq.), 1 mol% CSA und Reaktionszeiten von 16 h), so stellt man fest, daß das Produkt **90** in nur 72% Ausbeute erhalten wurde. Im Vergleich zu anderen Veröffentlichungen<sup>[28, 30, 32, 33]</sup> ist das verhältnismäßig wenig. Als weiteres Produkt wurde in 17% Ausbeute das Bis(hydroperoxy)peroxid **103** gewonnen. Weitere Reaktionsprodukte konnten nicht gefunden werden. Im Folgenden wurden nun sukzessive die Bedingungen variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2: Produktverteilung bei der Reaktion von Cyclohexanon **102** mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ 

Nr.	Veränderung ggü. Standardbedingungen*	% DHP <b>90</b>	% <b>103</b>
1	0,5 h	86.5	4
2	2 h	75	8
3	4 h	73.5	15
4	8 h	71	16
5	--	71.5	17
6	72 h	64.5	27.5
7	1.5 äq $\text{H}_2\text{O}_2$	66.5	17
8	8 äq $\text{H}_2\text{O}_2$	79	14
9	20 mL Ether	87.5	3.5
10	10% CSA	69	18.5

\* 10 mmol Substrat, 2 mL 70%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ , 25 mg CSA, 16 h

Zunächst wurde die Reaktionszeit variiert und die Ergebnisse graphisch veranschaulicht (Abb. 1).

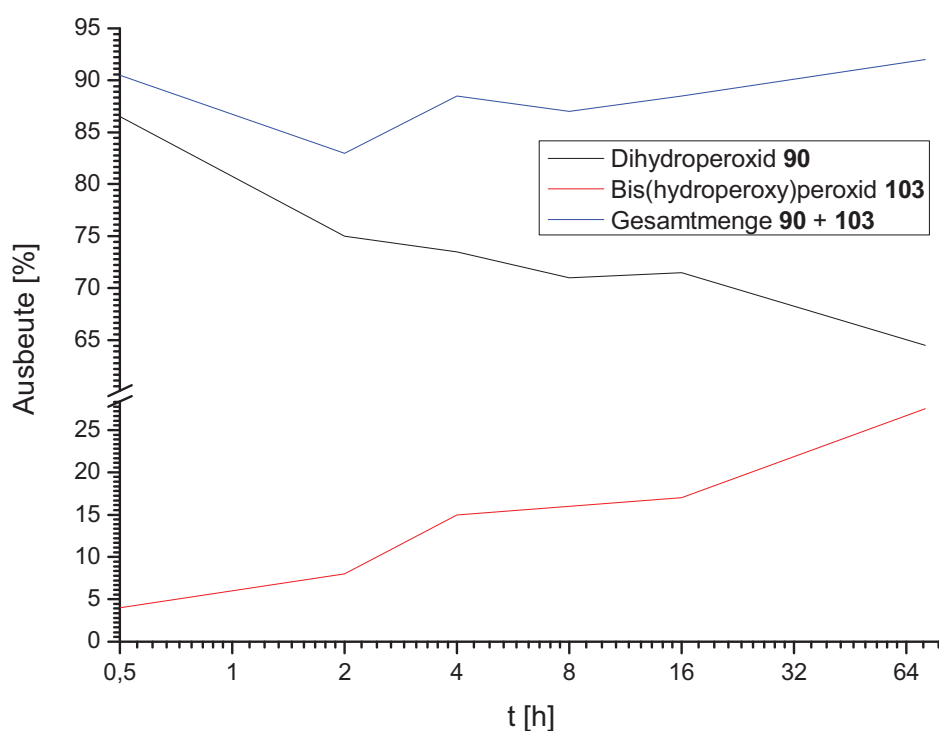
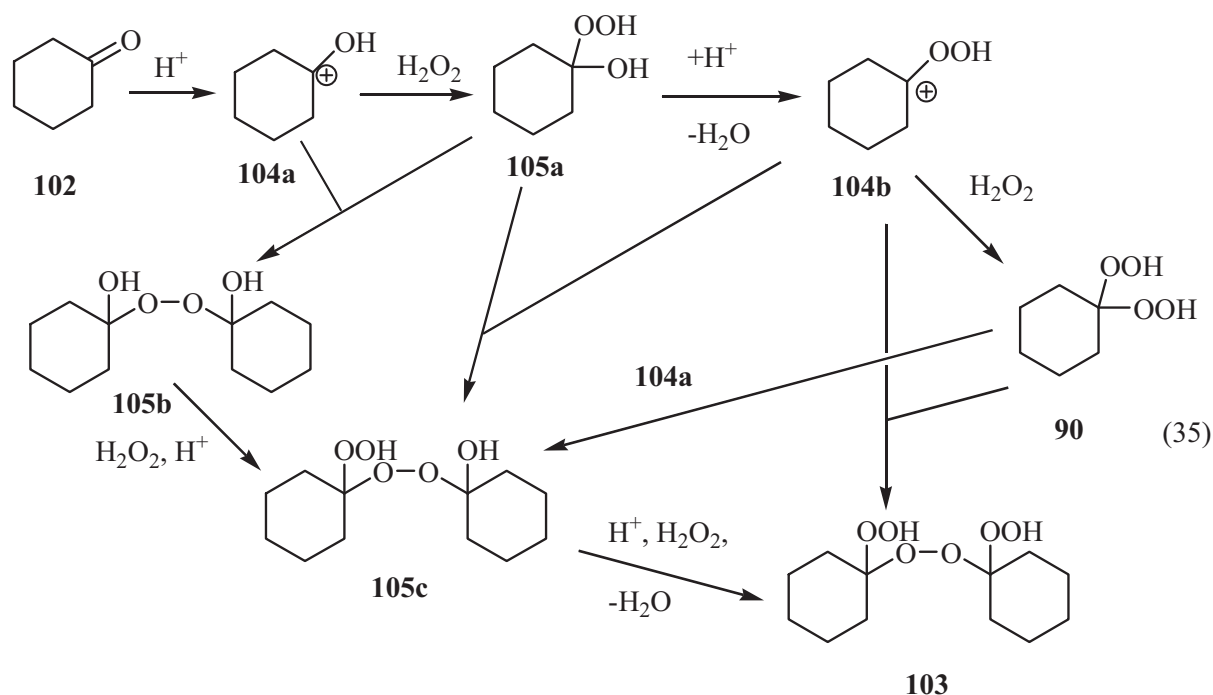


Abb. 1: Produktverteilung bei der Reaktion von Cyclohexanon **102** mit Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von der Zeit

Wie aus dem Diagramm (Abb. 1) zu erkennen, wurde schon nach 30 minütiger Reaktionszeit eine hohe Ausbeute an Dihydroperoxid **90** erzielt, welche im Verlauf der Reaktionszeit stetig abnahm. Gleichzeitig nahm der Anteil an Peroxid **103** zu. Der Gesamtumsatz blieb dabei mehr oder weniger gleich.

Die Menge an Wasserstoffperoxid beeinflusst ebenfalls das Produktspektrum; während weniger Wasserstoffperoxid den Anteil an *gem*-DHP **90** sinken lässt, wird durch eine Verdopplung deutlich mehr erhalten. Beachtenswert ist auch der Versuch, bei dem eine größere Menge Lösungsmittel eingesetzt wird. Auch hier wird interessanterweise die Ausbeute an **90** erhöht. Verwendet man 26%iges Wasserstoffperoxid (ebenfalls 4 Äquivalente) anstelle von 70%igem, tritt auch eine Selektivitätssteigerung hin zum DHP **90** auf. Dagegen hat die Verzehnfachung der Menge an Säurekatalysator (CSA) geringe Auswirkungen.

Eine Erklärung für diese Befunde könnte in der Kinetik der Reaktion liegen. Geht man davon aus, daß sich das Dihydroperoxid **90** sowie das Bis(hydroperoxy)peroxid **103** wie in (35) dargestellt bilden, so bedeuten die experimentellen Befunde, daß die vier Teilreaktionen hin zu **90** im Verhältnis gesehen schnell ablaufen. Diese Reaktionen sind offensichtlich Reaktionen von mindestens zweiter Ordnung, trotzdem führt eine Verringerung der Konzentration beider Reaktionspartner, wie durch die Experimente mit geringerer Konzentration an Wasserstoffperoxid und höherer Lösungsmittelmenge bewiesen, zu einer erhöhten Selektivität an DHP **90**.

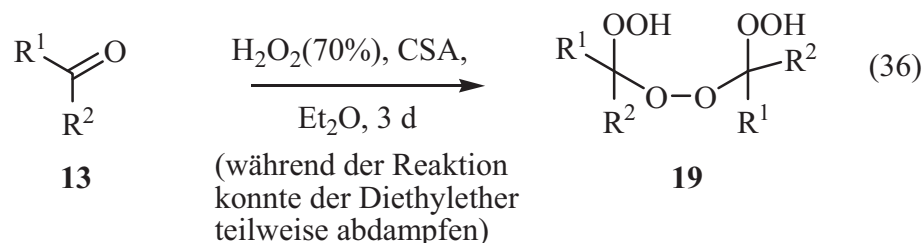


Dagegen hat eine Verringerung aller Konzentrationen sehr wohl einen negativen Effekt auf die Selektivität bezüglich **103**. Die Kationen **104a** und **104b** sind offensichtlich kurzlebige

Zwischenprodukte, während **105a**, **105b** und **105c** unter anderen Bedingungen schon isoliert wurden. Da die Zwischenprodukte **105** im Reaktionsgemisch nicht aufgefunden wurden, sollten zumindest die Reaktionen **105b** zu **105c** und **105c** zu **103** ebenfalls verhältnismäßig schnell ablaufen. Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Bildung von **103** – egal welcher oder welche der dargestellten Reaktionspfade tatsächlich ablaufen – würden somit durch die Reaktion von Kombinationen von **104a** und **b** mit **105a** und **90** dargestellt. Die Konzentrationen aller dieser Reaktanden sollte direkt abhängig von der Anfangskonzentration an Cyclohexanon **102** sein, so daß die entsprechenden Geschwindigkeiten quadratisch mit der Anfangskonzentration von Cyclohexanon abnehmen. Sowohl eine Verdünnung mit Diethylether als auch eine Verwendung von geringer konzentriertem Wasserstoffperoxid bewirkt diese Abnahme der Anfangskonzentration, so daß die Bildung von **103** verringert wird. Alle diese Reaktionen sind nicht säurekatalysiert, so daß auch die beobachtete Säurekonzentrationsunabhängigkeit (zumindest im Bereich von 0.01-0.1 Äq.) erklärt werden kann. Da die Reaktion zu **90** sehr schnell abläuft, haben natürlich verlängerte Reaktionszeiten nur einen positiven Effekt auf die Bildung von **103** und nicht mehr auf **90**, so daß die Selektivität bezüglich **90** abnimmt.

Insgesamt sieht es bei diesen Versuchen zwar so aus, als könne man das gewünschte DHP in relativ guten Ausbeuten herstellen, allerdings nicht in stark verbesserten Ausbeuten gegenüber den literaturbekannten Methoden. Dies war bei publizierten Ausbeuten von z.T. über 90% allerdings auch kaum zu erwarten. Immerhin zeichnet sich die hier vorgestellte Methode bei diesem Substrat durch sehr kurze Reaktionszeiten und mit 4 Äq. einem verhältnismäßig geringen Überschuß an Wasserstoffperoxid aus. Gerade für eine eventuelle Herstellung in größeren Mengen könnte dies nützlich sein.

Die entsprechenden Versuche haben jedoch auch noch eine weitere Konsequenz. Sie offenbaren nicht nur günstige Bedingungen für die Herstellung von *gem*-Dihydroperoxiden, sondern liefern gleichzeitig auch optimierte Bedingungen für die Herstellung von Bis(hydroperoxy)peroxiden. Diese sind besonders für die Umsetzung zu unsymmetrischen 1,2,4,5,7,8-Hexaoxonanen<sup>[134]</sup> (zum Beispiel zur Herstellung von Macrocyclen und –lactonen<sup>[135]</sup>) nützlich. Aus dem Versuch mit einer größeren Menge an Diethylether folgt, daß diese der Dihydroperoxidbildung förderlich ist. Läßt man den Reaktionskolben offen, so daß der Ether während der Reaktion abdampfen kann und erhöht die Reaktionsdauer, wird die Bildung des Bis(hydroperoxy)peroxids begünstigt. Tatsächlich konnten ausgehend von Cyclohexanon, Cyclopentanon, Cycloheptanon und 2-Hexanon diese Verbindungen in 72-100% Ausbeute gewonnen werden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Ausbeuten der Bis(hydroperoxy)peroxide **19**

Edukt <b>13</b>	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup>	Produkt <b>15</b>	Ausbeute (%)
<b>106</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	<b>110</b>	83
<b>90</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	<b>103</b>	96
<b>107</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	<b>111</b>	quant.
<b>108</b>	R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = <i>n</i> -Bu	<b>112</b>	72
<b>109</b>	R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = Ph	<b>113</b>	5

Somit konnte eine ideale Methode zur Herstellung dieser bisher wenig erforschten Klasse von peroxidischen Verbindungen gefunden werden. Die Verbindungen **112** und **113** sind bislang unbekannt. Die Ausbeuten an den bisher beschriebenen Vertretern **103**, **110** und **111** sind zum Teil deutlich höher als bei den bislang bekannten Methoden. Der Versuch mit Acetophenon **109**, einem bekanntermaßen<sup>[27]</sup> etwas schwerer umsetzbaren Keton, lieferte jedoch deutlich schlechtere Ergebnisse. Immerhin konnte das Bis(hydroperoxy)peroxid **113**, eine bisher nicht beschriebene Substanz, in 5% Ausbeute isoliert werden. Es lag jedoch als untrennbares Diastereomerengemisch vor. Anhand der deutlichen Dunkelfärbung der Reaktionsmischung kann man davon ausgehen, daß es hier zu Zersetzungsreaktionen gekommen ist. Dieses Ergebnis wurde zum Anlaß genommen, auch hier eine Verbesserung durch einige Veränderungen der Reaktionsbedingungen zu erzielen. Bemerkenswerterweise ergibt sich jetzt im Vergleich zur Umsetzung von Cyclohexanon ein deutlich anderes Bild: Während geringere Reaktionszeiten bei Cyclohexanon **102** vorteilhaft waren, sinkt bei Acetophenon **109** die Ausbeute bei nur einer Stunde Reaktionszeit drastisch. Gleiches gilt für die Erhöhung der Menge an Diethylether (Tabelle 4). Dabei bringt eine Erhöhung der Reaktionszeit über 16 Stunden keine Steigerung der Ausbeute. Verlängert man die Reaktionszeit noch weiter, tritt Zersetzung auf.

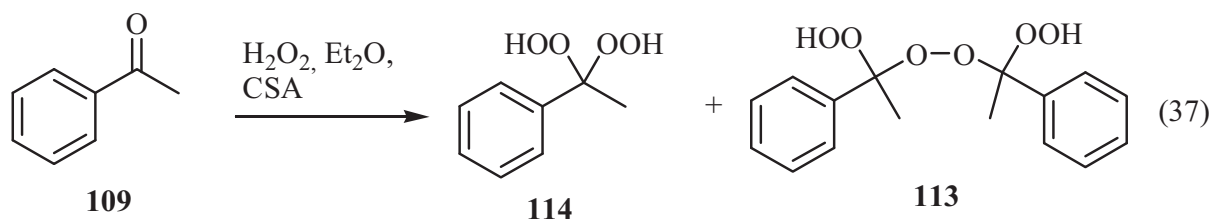


Tabelle 4: Produktverteilung bei der Variation der Reaktionsbedingungen beim Umsatz von Acetophenon **109** mit  $\text{H}_2\text{O}_2$

Nr.	Veränderung ggü. Standardbedingungen*	% DHP <b>114</b>	<b>113</b> (%)
1	1 h	34	0
2	--	63	8
3	40 h	59	6
4	20 mL Ether	33	0

\* 10 mmol Substrat, 2 mL 70%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ , 25 mg CSA, 16 h

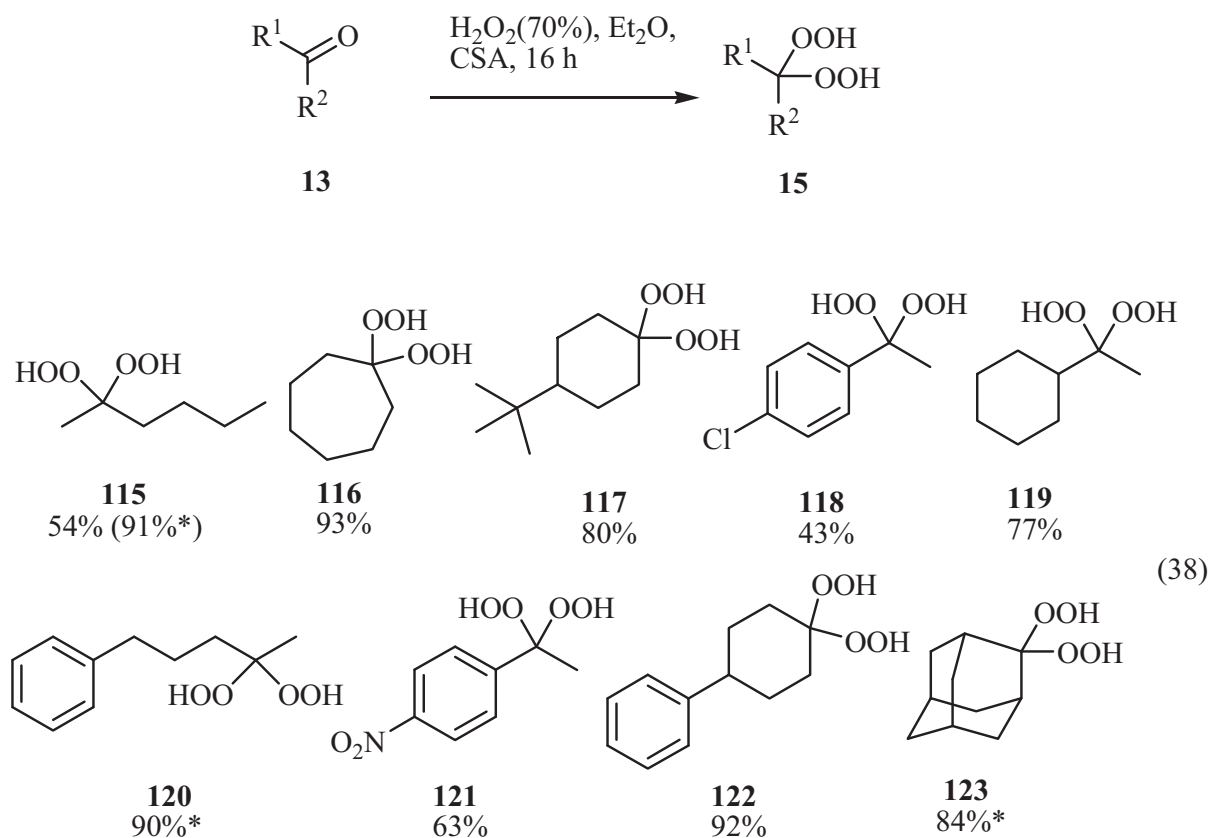
Insgesamt kann man also schlußfolgern, daß für die Dihydroperoxidbildung substratabhängig unterschiedliche Reaktionsbedingungen günstig sind. Einige Substrate, zu denen einfache aliphatische und alicyclische Ketone gehören, bilden sehr schnell *gem*-DHPs. Erhöht man die Menge an Diethylether, senkt man praktisch die Konzentration der Reaktanden. Kurze Reaktionszeiten und geringere Konzentrationen führen hier zu höheren Ausbeuten an DHP. Die Ausbeute verringert sich durch erhöhte Konzentrationen sowie verlängerte Reaktionszeiten. Diese Absenkung wird verursacht durch eine Nebenreaktion, bei der sich Bis(hydroperoxy)peroxide bilden. Anhand der Reaktionsgleichung (35) lässt sich schlußfolgern, daß die Reaktionsschritte, bei denen sich zwei Cyclohexanbausteine verbinden, vermutlich die langsamsten sind.

Bei anderen Substraten wiederum, zu denen Acetophenon **113** und vermutlich weitere aromatische Verbindungen gehören, findet die Dihydroperoxidbildung deutlich langsamer statt. Die Bis(hydroperoxy)peroxidbildung dagegen tritt fast gar nicht auf. Hier ist es von Vorteil, die Konzentration an Wasserstoffperoxid hoch zu halten, da sonst die Bildung der DHP deutlich langsamer fortschreitet. Mit zunehmender Reaktionszeit können zudem noch Zersetzungsreaktionen, sehr wahrscheinlich Hock-analoger Art, auftreten. Für diese Substrate eignen sich daher die schon zu Anfang benutzten Reaktionsbedingungen (70%iges Wasserstoffperoxid, 16 h Reaktionszeit).



### 3.1.1.2 Herstellung weiterer, von Ketonen abgeleiteter geminaler Dihydroperoxide

Mit den ermittelten Reaktionsbedingungen konnten nun einige weitere *gem*-DHP synthetisiert werden (38). Es zeigte sich, daß die Methode ein weites Substituentenspektrum toleriert. So konnten rein aliphatische, cycloaliphatische und Aryl-Alkyl-ketone erfolgreich in entsprechende Dihydroperoxide überführt werden.



(38)

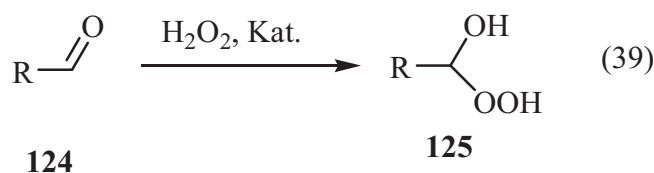
\* Reaktionszeit 1 h

Die Ausbeuten sind im Schnitt gut bis sehr gut, liegen allerdings in einigen Fällen unter schon literaturbekannten Ausbeuten. 1-Cyclohexylethan-1,1-dihydroperoxid **119** und 4-Phenylpentan-2,2-dihydroperoxid **120** wurden erstmals synthetisiert. 2,4-Dimethylpentan-3,3-dihydroperoxid wurde unter diesen Reaktionsbedingungen aus Diisopropylketon nicht erhalten. Vermutlich ist die sterische Abschirmung hier zu groß.

### 3.1.1.3 Primäre, insbesondere primäre aliphatische *gem*-DHP

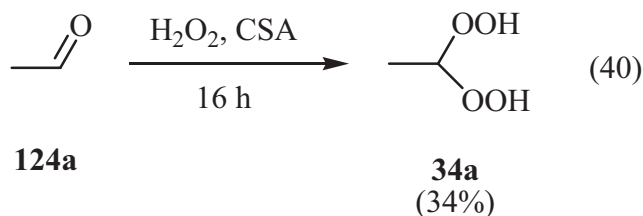
Die Ergebnisse dieses Unterkapitels sind bereits publiziert worden.<sup>[136]</sup>

Die obigen *gem*-DHP wurden jeweils aus Ketonen dargestellt. Bei sogenannten primären geminalen Dihydroperoxiden treten Besonderheiten auf. Die entsprechenden Vorläufer, die Aldehyde, bilden im Gegensatz zu den meisten Ketonen verhältnismäßig stabile Perhydrate. Schon Rieche<sup>[14]</sup> hatte diese in den dreißiger Jahren aus den entsprechenden Aldehyden synthetisiert. Iskra<sup>[27]</sup> gelang es erstmals, aus Benzaldehyden *gem*-DHP herzustellen. In der Folgezeit erwies sich der Zugang zu aromatischen primären *gem*-DHP als verhältnismäßig einfach. Es ist jedoch nicht gelungen, sehr elektronenarme Benzaldehyde wie *p*-Nitrobenzaldehyd zu den entsprechenden Dihydroperoxiden umzusetzen.<sup>[27, 31]</sup> Weiterhin wurde in allen Publikationen, die diese Substrate überhaupt untersucht haben,<sup>[27, 32, 33, 35]</sup> berichtet, daß aliphatische Aldehyde **124** sich nur zu den entsprechenden Perhydraten **125** umsetzen.



Kat. = I<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, (kein)

In einer vorhergehenden Diplomarbeit<sup>[42]</sup> wurde gezeigt, daß mit Ethan-1,1-dihydroperoxid **34a**, das *gem*-DHP mit dem größten Anteil an aktivem Sauerstoff erstmals isoliert werden konnte.<sup>[43]</sup> Es erwies sich als bemerkenswert stabil. Diese Fakten führten zu der Überlegung, ob es möglich ist, eine Dihydroperoxidierung von Aldehyden, insbesondere aliphatischen, durchzuführen. Tatsächlich gelang es, Acetaldehyd **124a** mit 70% Wasserstoffperoxid, Diethylether und CSA zum entsprechenden *gem*-DHP **34a** umzusetzen (40).



Die geringere Ausbeute ist in diesem Fall wahrscheinlich auf die leichte Flüchtigkeit des Edukts zurückzuführen. Auf diesen Versuch aufbauend sollten nun weitere Substrate getestet werden. Es wurden, zum Teil von Dr. Hamann, verschiedene kurz- und längerkettige Aldehy-

de **124** den Reaktionsbedingungen (70% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CSA, 16 h) unterworfen (41). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

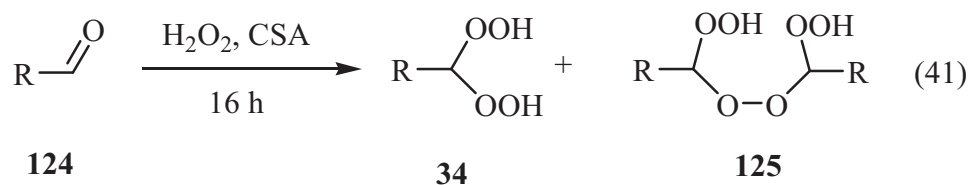
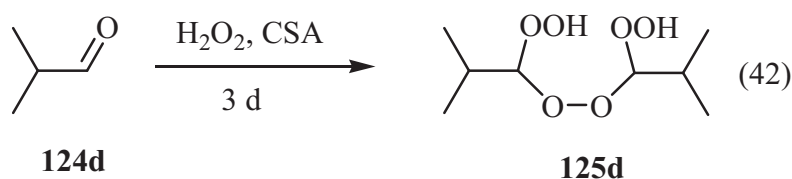


Tabelle 5: Ausbeuten an primären DHPs **34** sowie Peroxiden **125**

Edukt	R	<b>34</b> (Ausbeute)	<b>125</b> (Ausbeute)
<b>124a</b>	Me	<b>34a</b> (34%)	<b>125a</b> (10%)
<b>124b</b>	Et	<b>34b</b> (42%)	Spuren
<b>124c</b>	<i>n</i> -Pr	<b>34c</b> (63%)	<b>125c</b> (5%)
<b>124d</b>	<i>i</i> -Pr	<b>34d</b> (64%)	<b>125d</b> (5%)
<b>124e</b>	Pent	<b>34e</b> (44%)	Spuren
<b>124f</b>	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	<b>34f</b> (33%)	Spuren
<b>124g</b>	<i>t</i> -Bu	<b>34g</b> (58%)	
<b>124h</b>	Cy	<b>34h</b> (44%)	Spuren
<b>124i</b>	Ph	<b>34i</b> (77%)	
<b>124j</b>	2-Naphthyl	<b>34j</b> (64%)	

Wie man erkennen kann, sind sowohl aromatische als auch aliphatische Aldehyde in der Lage, die entsprechenden geminalen Dihydroperoxide **34** zu bilden. Viele dieser *gem*-Dihydroperoxide sind hierbei zum ersten Mal isoliert und charakterisiert worden. Bei den meisten aliphatischen Aldehyden konnte als Nebenprodukt das entsprechende Bis(hydroperoxy)peroxid **125** mittels DC detektiert werden (bis auf **125g**), in einigen Fällen wurde es isoliert und charakterisiert. Dies stellt unseres Wissens den ersten Fall der Isolation solcher primärer aliphatischer Bis(hydroperoxy)peroxide **125** dar.

Am Beispiel von Isobutyraldehyd **124d** wurde ebenfalls versucht, mittels der oben beschriebenen veränderten Reaktionsbedingungen gezielt das Bis(hydroperoxy)peroxid **131d** zu erhalten (42).

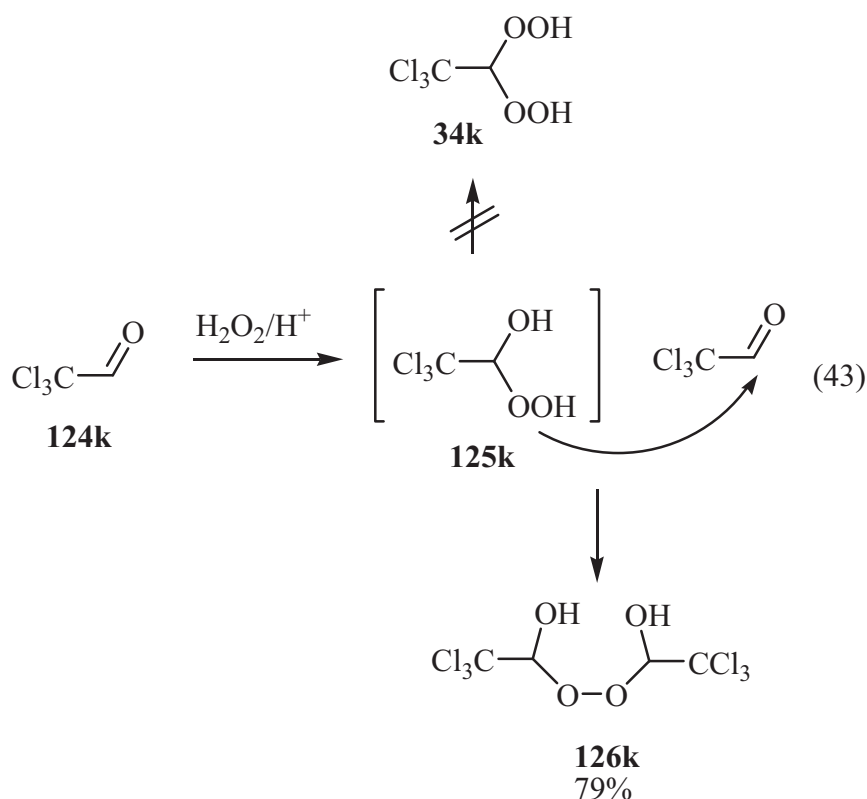


Es konnte so zwar nicht als Hauptprodukt, jedoch in einer Ausbeute von 24% (neben 46% **34d**) erhalten werden. Somit kann man primäre aliphatische Bis(hydroperoxy)peroxide **125**

ebenfalls präparativ herstellen.

Während sich die im Vergleich zu den höher homologen Vertretern geringeren Ausbeuten bei den kurzkettigen Dihydroperoxiden (**34a,b**) vermutlich durch die große Flüchtigkeit der Substrate erklären lassen, beruht das Absinken der Ausbeute bei der Reaktion längerkettiger Aldehyde neben einem schlechteren Umsatz auch auf der großen Schwierigkeit der Abtrennung der Produkte, insbesondere von den entsprechenden Aldehyden **124**. Im Falle von Önanthaldehyd und Pelargonaldehyd konnte aus dem entstehenden Produktgemisch kein Dihydroperoxid isoliert werden, obwohl es vermutlich auch von diesen Substraten gebildet wurde. Bei den aromatischen Aldehyden traten andere Schwierigkeiten auf. So wurden bei Anisaldehyd und 1-Naphthaldehyd beim Einengen der Lösungen sowohl vor als auch nach der säulenchromatographischen Reinigung deutliche Verfärbungen gefunden. Es war hier nicht möglich, ein sauberes Produkt zu isolieren und charakterisieren. Interessanterweise war es bei 2-Naphthaldehyd **124j** sogar möglich, daß Dihydroperoxid **34j** durch Umkristallisation aus Chloroform oder Dichlormethan zu erhalten, anstatt eine aufwendigere säulenchromatographische Trennung durchzuführen. Im Falle des *p*-Nitrobenzaldehyds konnte mit den normalen Reaktionsbedingungen überhaupt keine Reaktion beobachtet werden. Da vermutet wurde, daß dies an der mangelnden Löslichkeit des Edukts in Diethylether lag, wurde der Versuch mit Benzol als Lösungsmittel, mehr Wasserstoffperoxid sowie einer längeren Reaktionszeit wiederholt. Hier konnte tatsächlich das *gem*-Dihydroperoxid zumindest als Gemisch in größeren Mengen nachgewiesen werden. Es war jedoch weder durch Chromatographie noch durch Umkristallisation eine vollständige Reinigung des Produktes möglich. Selbst annähernd saubere Produktchargen ergaben immer noch große NMR-Signale für den entsprechenden Aldehyd, so daß vermutet werden kann, daß selbst geringe Verunreinigungen der NMR-Lösungsmittel das Produkt sofort wieder zersetzen. Trotzdem zeigt sich jedoch, daß die hier vorgestellte Methode zur Dihydroperoxidsynthese gerade bei schwierigen Substraten den bisher bekannten Methoden vorzuziehen ist.

Bei der Untersuchung des Verhaltens von Chloral **124k** gegenüber Wasserstoffperoxid/Campfersulfonsäure wurde hingegen ein völlig anderes Verhalten beobachtet. Es bildete sich eine Verbindung, welche durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse als das Bis-hydroxyperoxid **126k** identifiziert werden konnte (43).



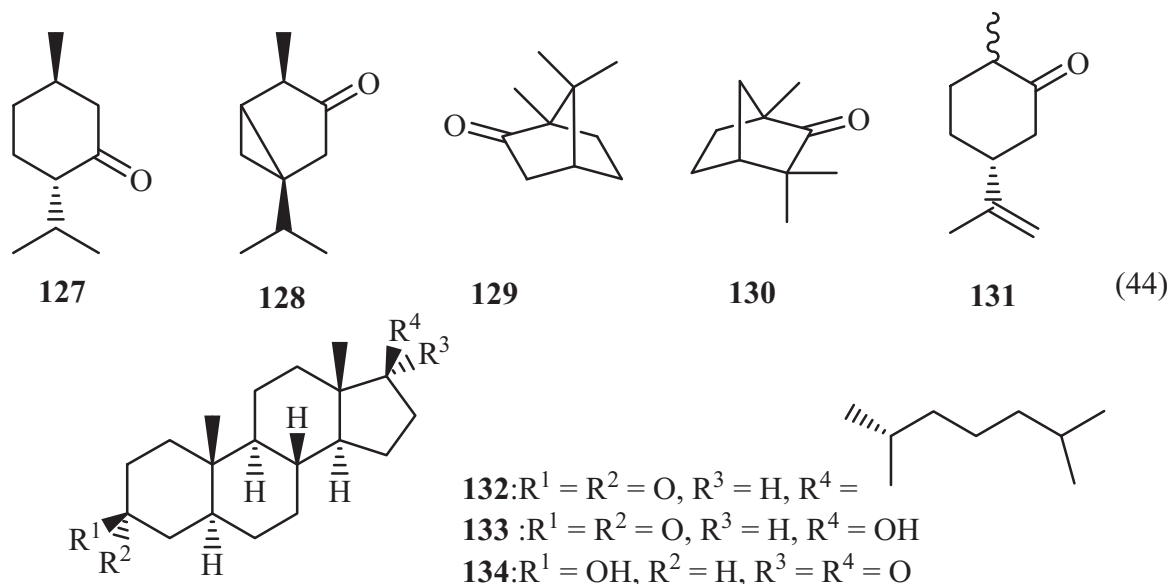
Auch Zugaben größerer Mengen an Wasserstoffperoxid ergaben nur **126k** und kein DHP. Dieses Bis(hydroxy)peroxid wurde erstmals von Baeyer *et al.* im Jahr 1900 hergestellt.<sup>[137]</sup> Popova *et al.*<sup>[138]</sup> beschrieben die Darstellung des Dihydroperoxids **34k** aus Chloral, Wasserstoffperoxid und Oleum, ein Vergleich mit Schmelzpunkt und den Daten der Elementaranalyse ergab jedoch, daß in diesem Fall ebenfalls **126k** erhalten wurde.

Dieses ungewöhnliche Verhalten kann vermutlich auf die stark elektronenziehende Trichlormethylgruppe zurückgeführt werden. Es wird zunächst sehr schnell das Perhydrat **125k** gebildet, welches dann mit einem weiteren Molekül Chloral zu **126k** reagiert. Die stark elektronenziehenden Gruppen destabilisieren jeden möglichen durch Protonierung/Dehydratisierung entstehenden kationischen Zustand, so daß **126k** das einzige Produkt bleibt.

### 3.1.1.4 Herstellung chiraler Ketone als Edukte für die Dihydroperoxidierung

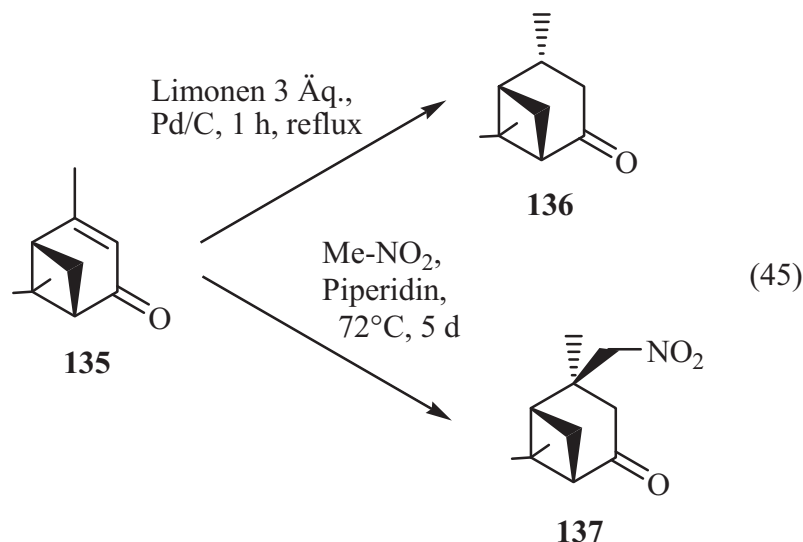
Um eine potentielle asymmetrische Oxidation mit enantiomerenreinen *gem*-Dihydroperoxiden durchzuführen, müssen zunächst geeignete Edukte gefunden werden. Im Fall der Dihydroperoxidierung mit Wasserstoffperoxid sind dies enantiomerenreine Ketone. Da sie stöchiometrisch verwendet werden sollen, müssen sie verhältnismäßig einfach zugänglich sein. Eine gute Quelle dafür bietet der sogenannte „chiral pool of nature“. Viele Naturstoffe sind enantiomerenrein und häufig auch in großen Mengen verfügbar. Für diese Arbeit wurde die Gruppe der Terpene als Ausgangsbasis gewählt, da viele ihrer Vertreter kommerziell in großer Enantiomerenreinheit erhältlich sind und strukturell durchaus ausreichende Unterschiede aufweisen. Außerdem kommen potentiell selbst oxidationsgefährdete zusätzliche funktionelle Gruppen wie zum Beispiel Aminogruppen seltener vor. Da  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone oft Nebenreaktionen eingehen können,<sup>[42]</sup> wurden diese nicht verwendet.

An kommerziell günstig zu erhaltenden Monoterpen-Ketonen bieten sich Menthon **127**,  $\alpha$ -Thujon **128**, Campher **129**, Fenchon **130** und Dihydrocarvon **131** an. Weiterhin sollten sich aus der Gruppe der Steroide Cholestan-3-on **132**, Stanolon **133** und *epi*-Andosteron **134** eignen.

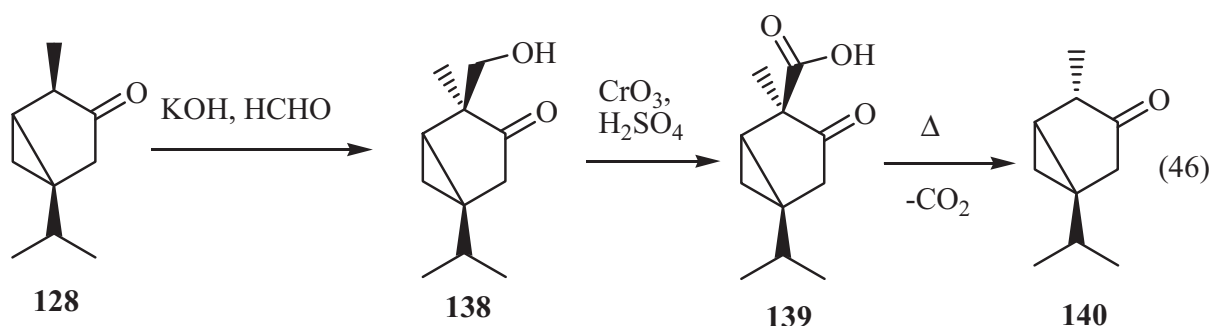


(-)-Verbenon **135** ist ein kommerziell erhältliches ungesättigtes Monoterpenketon. Es lässt sich auf verschiedene Arten zum *trans*-Verbanon **136** reduzieren. Die hier gewählte Methode beruht auf der Transferhydrogenierung mit Limonen unter Pd/C-Katalyse.<sup>[139]</sup> Das Produkt wurde in 95%iger Ausbeute erhalten (Lit.: 84%). Außerdem wurde Nitromethan im Sinne einer 1,4-Addition an Verbenon **135** addiert, um zum bisher literaturunbekannten nitromethylsubstituierten Verbanon **137** zu gelangen. In Analogie zur Vorschrift von Nightingale *et al.*<sup>[140]</sup>

wurde Verbenon **135** mit Piperidin und Nitromethan zur Reaktion gebracht. Ein Umsatz erfolgte jedoch erst, als die Menge an Piperidin deutlich erhöht und die Reaktionszeiten verlängert wurden (45). Nitromethylverbanon **137** wurde in 35%iger Ausbeute erhalten.

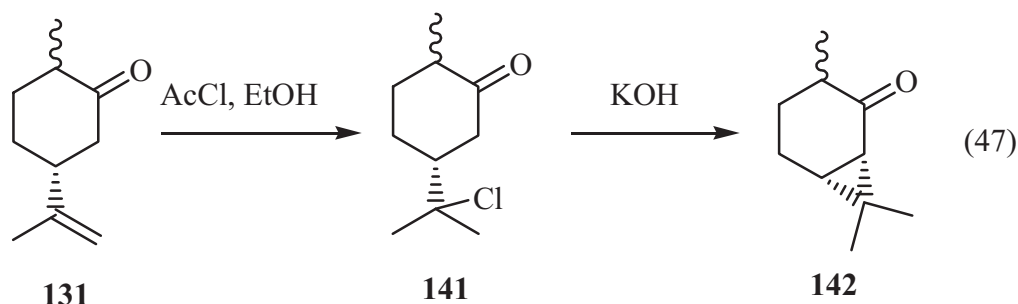


Während reines (-)- $\alpha$ -Thujon **128** in kleineren Mengen kommerziell zu erschwinglichen Preisen erhältlich ist, wären Mengen größer als 5 g zu teuer. Eine alternativer Zugang zu Thujon ergibt sich durch Isolierung aus entsprechenden , ätherischen Ölen. Das Öl von *Thuja occidentalis* enthält neben einem hohen Anteil (-)- $\alpha$ -Thujon auch  $\beta$ -Thujon **140** in geringeren Mengen (insgesamt ca. 80%) sowie ca. 20% Fenchon als Hauptkomponenten. Leider lässt es sich weder destillativ noch chromatographisch besonders gut aus diesem Gemisch abtrennen. Es ist jedoch geeignet, um nach einer Vorschrift von Brieskorn *et al.*<sup>[141, 142]</sup> das Hydroxymethylthujonderivat **138** sowie über die Carbonsäure **139** reines  $\beta$ -Thujon darzustellen (46).

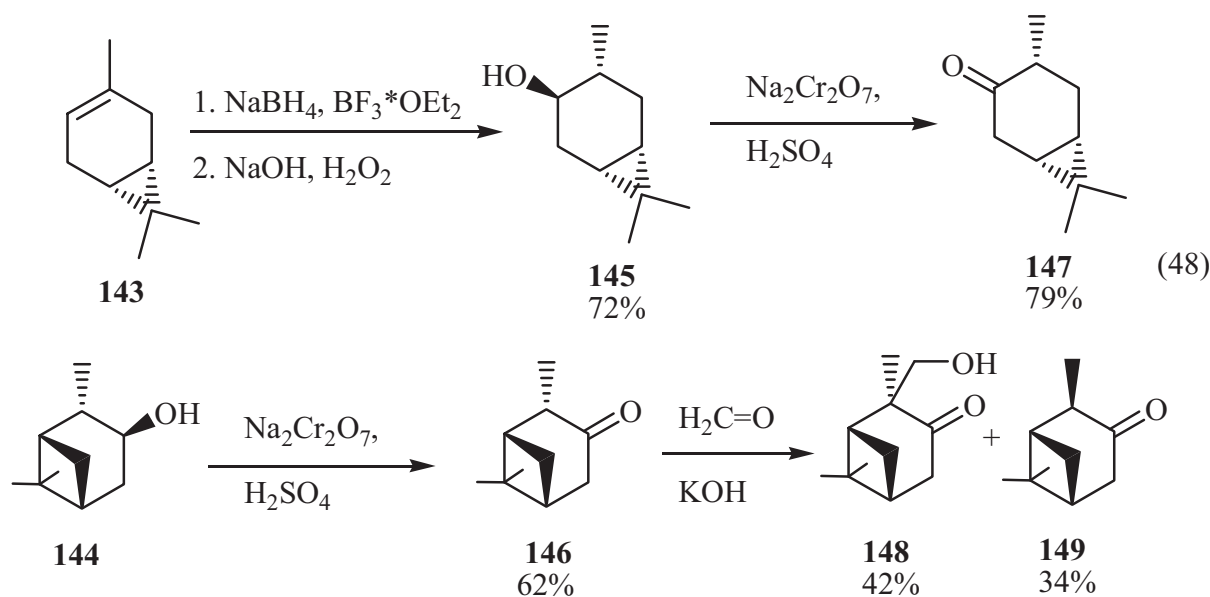


Die Substanz **138** wurde bezogen auf eingesetztes Thujon in 53% Ausbeute erhalten (Lit. 100% ohne Destillation), **140** mit 17% Ausbeute über 2 Stufen (Lit. 80%). Die Aldolreaktion zu **138** läuft sehr selektiv ab, da unter thermodynamischer Kontrolle nur die höher substituierte  $\alpha$ -Position der Ketogruppe deprotoniert wird, und der Angriff des Formaldehyds selektiv von der sterisch weniger abgeschirmten Seite stattfindet.

2-Caranon **142** kann über eine zweistufige Synthese aus Dihydrocarvon **131** hergestellt werden.<sup>[143, 144]</sup> Hierbei wird mit *in-situ* generiertem Chlorwasserstoff zunächst eine Hydrochlorierung zu **141** vorgenommen. Hieraus entsteht dann mit Hilfe einer Base unter Cyclisierung das 2-Caranon, allerdings immer als Diastereomerengemisch, bedingt durch die Reaktionsführung (47). Es ließ sich säulenchromatographisch nicht auftrennen.



Zwei weitere Monoterpenone, (-)-Isopinocampchon **146** und (-)-4-Isocaranon **153**, konnten mittels einer Oxidation aus Isopinocampeol **144** bzw. 4-Isocaranol **145** von Dr. Hamann hergestellt werden.<sup>[145]</sup> Isocaranol wurde zuvor durch eine Hydroborierung aus 3-Caren **143** gewonnen (48).<sup>[146]</sup>

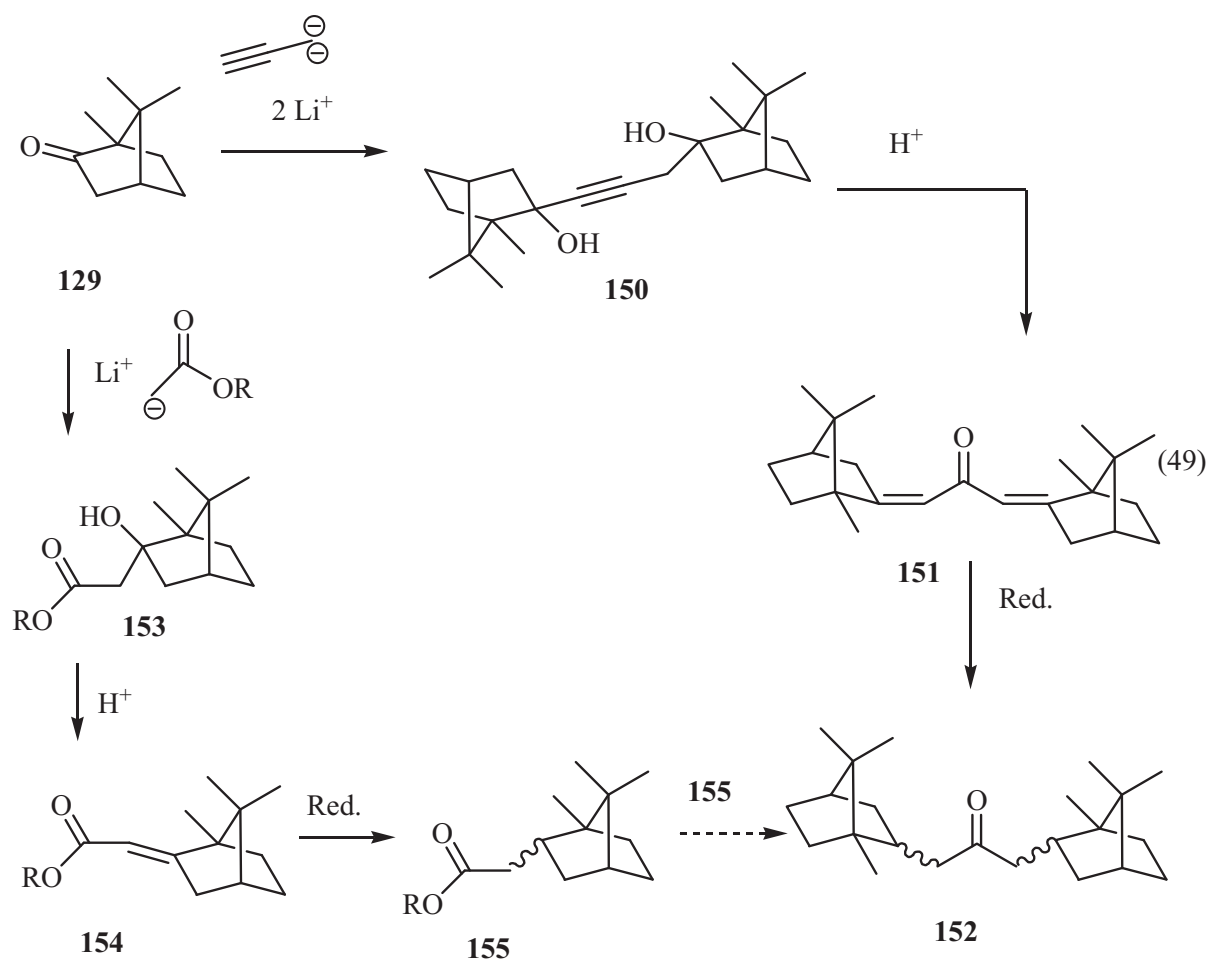


Es gelang, Hydroxymethylpinocampchon **148** nach einer Literaturvorschrift<sup>[147]</sup> durch Hydroxymethylierung von Isopinocampchon **146** darzustellen. Als Nebenprodukt wurde dabei das verbleibende Isopinocampchon in Pinocampchon **149** umgewandelt, welches gleichfalls isoliert werden konnte.

Es sollte weiterhin versucht werden, C2-symmetrische Ketone abgeleitet von Campher zu



synthetisieren. Hier sollte z.B. das Dibornylaceton **152** hergestellt werden. Dies kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen (49).

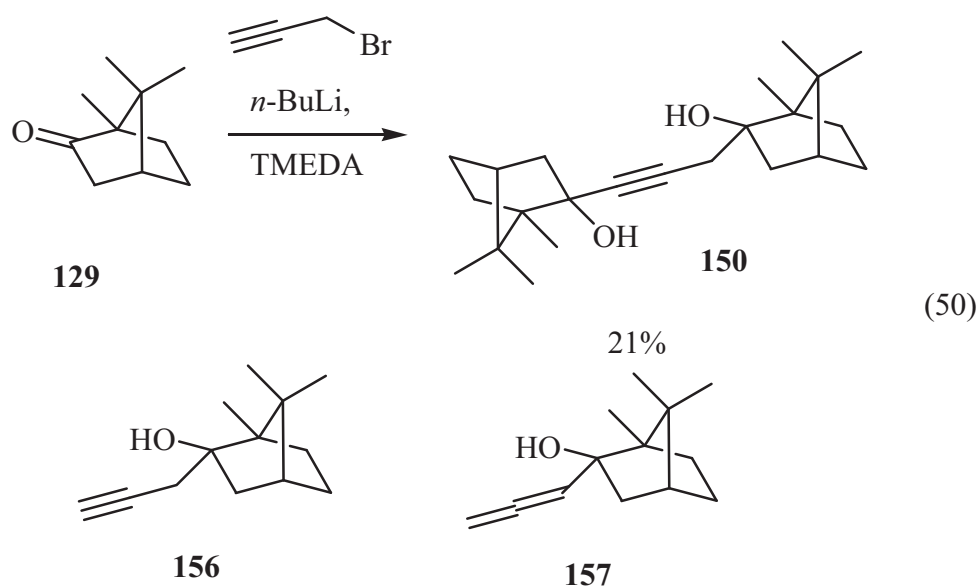


Einerseits kann durch Addition eines Propindianions<sup>[148]</sup> an zwei Campher-moleküle Propargylalkohol **150** erzeugt werden,<sup>[149]</sup> der in einer Meyer-Schuster-Umlagerung/Dehydratisierung<sup>[150]</sup> Dibornylidenacetone **151** ergibt. Durch selektive Reduktion der Doppelbindung sollte es möglich sein, Dibornylaceton **152** zu erhalten.

Alternativ könnte durch Addition eines Essigsäureäquivalents Hydroxybornyllessigsäurederivat **153** gewonnen werden, welches nach Dehydratisierung das Bornylenessigsäurederivat **154** ergibt. Nach Reduktion zu **155** könnte dann eine Claisen-Kondensation zum Bornylaceton **152** erfolgen. Dabei ist zu beachten, daß aufgrund der geringen Carbonylaktivität von Campher **129** aldolähnliche Reaktionen zum Beispiel mit Aceton so gut wie nicht stattfinden, so daß eine einfache Aldoladdition von Campher an Aceton ausscheidet.

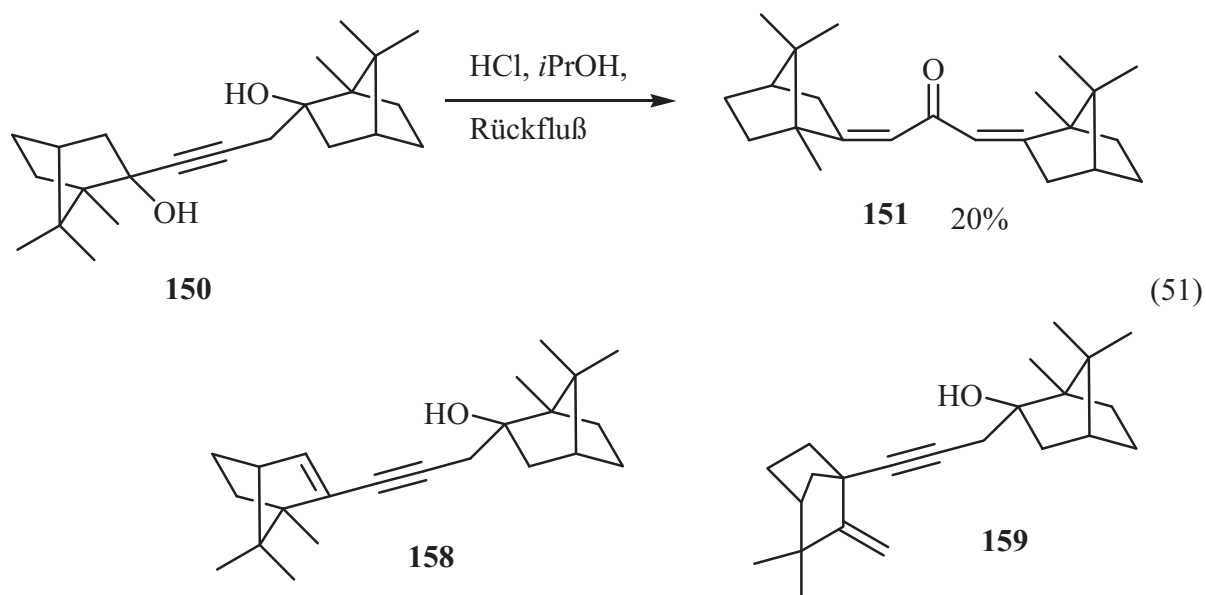
In der Praxis verliefen beide Reaktionspfade nicht ohne Hindernisse (50). Das Propindianion wurde nach Cabezas *et al.*<sup>[149]</sup> aus Propargylbromid, *n*-Butyllithium und TMEDA generiert. Im Gegensatz zu Ausbeuten von Cabezas für die dort dargestellten Produkte wurde **150** aller-

dings nur in 21% Ausbeute erhalten. Dies liegt sicherlich zum Teil an der notwendigen Abwandlung der Vorschrift, bei der mit großen Überschüssen von Dianion bzw. Keton gearbeitet wurde. Da bei Cabezas die Elektrophile leicht flüchtig und damit leicht zu entfernen waren, störten die Überschüsse nicht, anders als bei unserer Reaktion. Außerdem bereitet sicherlich die oben angegebene geringe Carbonylaktivität des Camphers einige Probleme. Neben nicht umgesetztem Campher entstanden auch mehrere Nebenprodukte, welche nicht sauber isoliert werden konnten. Zwei dieser Produkte wurden jedoch aus dem NMR-Spektrum die Strukturen **156**<sup>[151]</sup> sowie **157** zugeordnet. Die Produkte **150** und **157** sind literaturunbekannt.



Für die Meyer-Schuster-Umlagerung zu Dibornylenaceton **151** wurden verschiedene Reaktionsbedingungen getestet (51). Erfolgreich hatte sich zunächst die Behandlung mit Salzsäure in Isopropanol unter Rückfluß analog zu Kagawa<sup>[150]</sup> erwiesen. Als Nebenprodukte entstanden dabei jedoch unter anderem ein dehydratisiertes Produkt **158** sowie ein dehydratisiertes und umgelagertes Produkt **159**. Diese wurden ebenfalls nicht sauber erhalten und nur anhand ihrer NMR-Spektren zugeordnet.

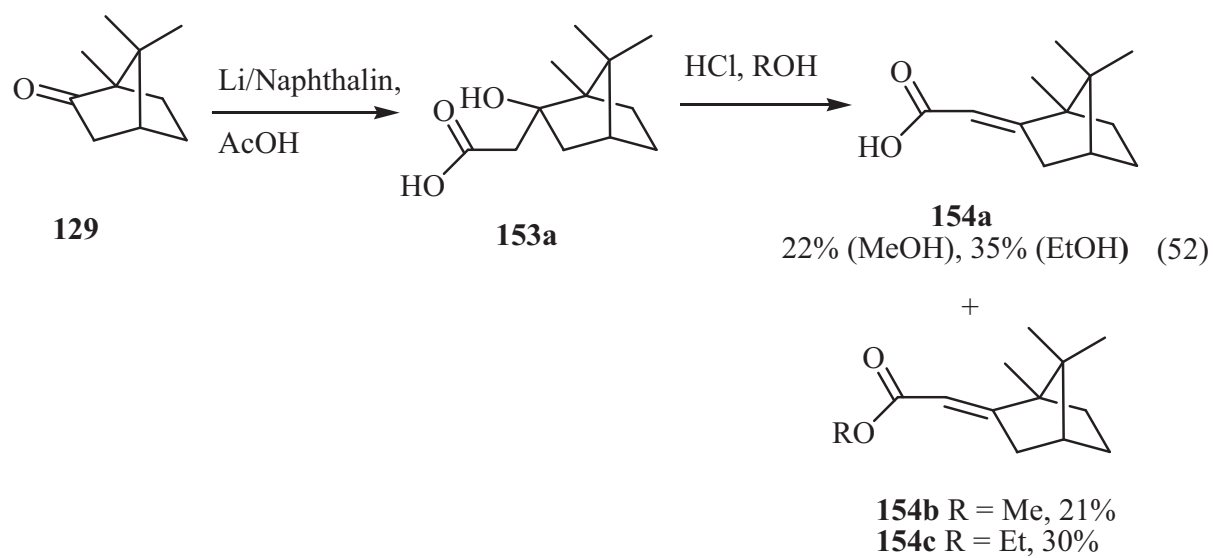
Alternativ wurde versucht, mit Essigsäure, TFA oder Toluol-4-sulfonsäure bessere Ausbeuten zu erzielen. Ohne Erhitzen fand keine Reaktion statt, nach Erhitzen ergab sich mit TFA und Toluolsulfonsäure ein ähnliches Produktspektrum wie vorher, mit Essigsäure fand gar keine Reaktion statt. Mit einem Überschuß an Bortrifluorid-Etherat ließ sich schließlich eine etwas bessere Ausbeute von 31% erreichen.



Überschuß  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , RT: 31%

Die Reduktion von **151** wurde mit  $\text{PtO}_2\text{-H}_2$  sowie Limonen-Pd/C versucht. Bemerkenswert war, daß in beiden Fällen die Reaktion nicht vollständig verlief und meist Edukt **151** bzw. das monoreduzierte Zwischenprodukt noch vorhanden waren. Das Zielprodukt **152** entstand leider nur als Diastereomerengemisch.

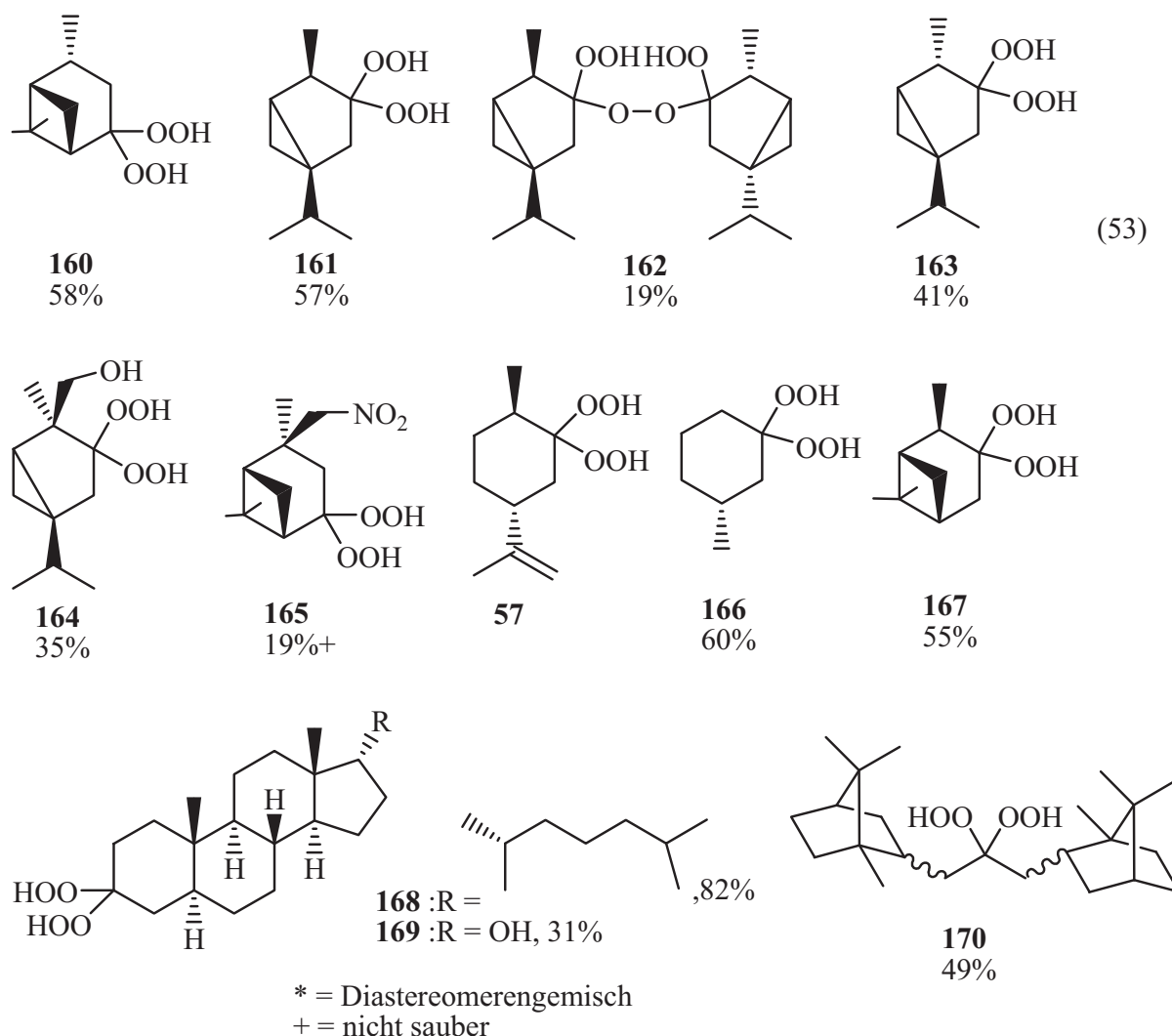
Der alternative ins Auge gefasste Syntheseweg verlangte zunächst die Herstellung von **153**. Hydroxybornylessigsäure **153a** ( $\text{R} = \text{H}$ ) wurde in der Literatur schon von Fujita *et al.*<sup>[152]</sup> beschrieben. Die Reaktion von Campher mit Li/Naphthalin und Essigsäure verlief in 68% Ausbeute (Lit. 88%). Die Dehydratisierung gelang mit Salzsäure in Methanol bzw. Ethanol unter Rückfluß, wobei etwa zur Hälfte jeweils der entsprechende Methyl- bzw. Ethylester entstand (52). Die Säurederivate **154a** und **154c** sind schon auf anderem Wege dargestellt worden, **154b** ist noch unbekannt. Leider scheiterte der nachfolgende Reduktionsschritt. Weder mit Platinoxid-Wasserstoff noch mit Limonen-Pd/C erfolgte eine Reaktion, unter Birchbedingungen (Li/Ammoniak) bildete sich ein komplexes Produktgemisch.



Da die meisten dieser Reaktionen nicht bzw. nicht mit hohen Ausbeuten abliefen, wurde darauf verzichtet, weitere analoge Derivate zu **152** herzustellen.

### 3.1.1.5 Umsetzung der chiralen Ketone mit Wasserstoffperoxid

Die Umsetzung der im obigen Kapitel dargestellten Ketone wurde im Allgemeinen nach den in 3.1.1.1 gefundenen Reaktionsbedingungen (4 Äq. 70%iges Wasserstoffperoxid, CSA, 16 h) durchgeführt. Von den meisten Ketonen wurden die entsprechenden *gem*-Dihydroperoxide (53) erstmalig dargestellt. Die im Allgemeinen niedrigen Ausbeuten erklären sich aus der Tatsache, daß kein vollständiger Umsatz erzielt wurde.

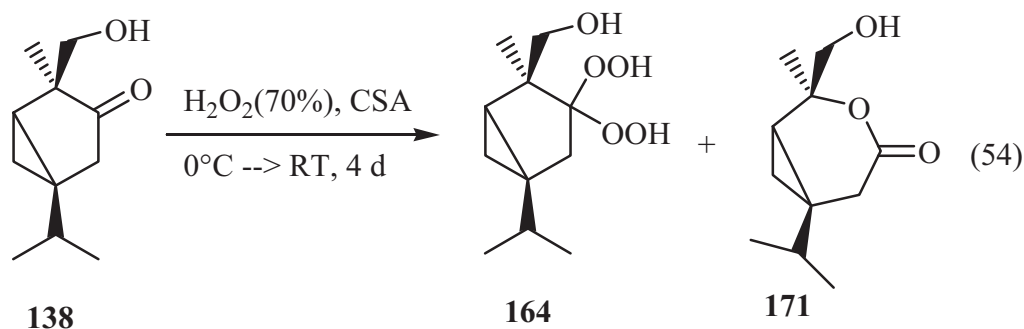


Die Dihydroperoxide **160**, **161**, **163**, **167**, **168** sowie **169** ließen sich durch Säulenchromatographie aufreinigen. Pinan-2,2-dihydroperoxid **160** konnte auch nach der Methode von Iskra *et al.*<sup>[27]</sup> dargestellt werden, allerdings in einer deutlich verringerten Ausbeute von 14%. DHP **57**<sup>[44]</sup> wurde freundlicherweise von Dr. Hamann zur Verfügung gestellt. (R)-3-Methylcyclohexandihydroperoxid **166** wurde nach der Methode von Iskra dargestellt.<sup>[27]</sup>

Bei Verwendung von  $\alpha$ -Thujon **128** entstand in 19% Ausbeute auch das entsprechende Bis(hydroperoxy)peroxid **162**.<sup>[153]</sup> Da im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mehr Signale als erwartet auftraten, wird davon ausgegangen, daß es sich hierbei um ein Isomerengemisch handelt. Durch Kristallisation konnte ein Diastereomer abgetrennt und analysiert werden. In allen anderen Fällen wurden analoge Bis(hydroperoxy)peroxide nur als Spuren durch dünnschichtchromatographische Analyse wahrgenommen. Es wurde auch versucht, wie in 3.1.1.1 beschrieben durch längere Reaktionszeiten gezielt **162** darzustellen. Dies gelang in diesem Fall jedoch nicht, neben 57%  $\alpha$ -Thujandihydroperoxid **161** wurden nur 3% **162** erhalten.

Die Abtrennung der Dihydroperoxide vom unumgesetzten Ausgangsprodukt bereitete bei mehreren Vertretern Schwierigkeiten, ließ sich aber schließlich (z. B. Im Falle von **164**) durch mehrfache säulenchromatographische Trennung mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan:Methanol zufriedenstellend erreichen. Ähnliche Probleme bei der Trennung von Keton und DHP wurden für den Fall des Fluorenons von Criegee<sup>[15]</sup> beschrieben.

Bei der Darstellung von **164** wurde in sehr geringen Mengen eine weitere Substanz gefunden, welche auch nach mehrfacher Reinigung nicht sauber erhalten werden konnte, sondern immer mit dem Edukt **138** verunreinigt war. Aufgrund ihrer charakteristischen Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR ist es jedoch wahrscheinlich, daß es sich hierbei um das entsprechende Lacton **171** handelt (54).



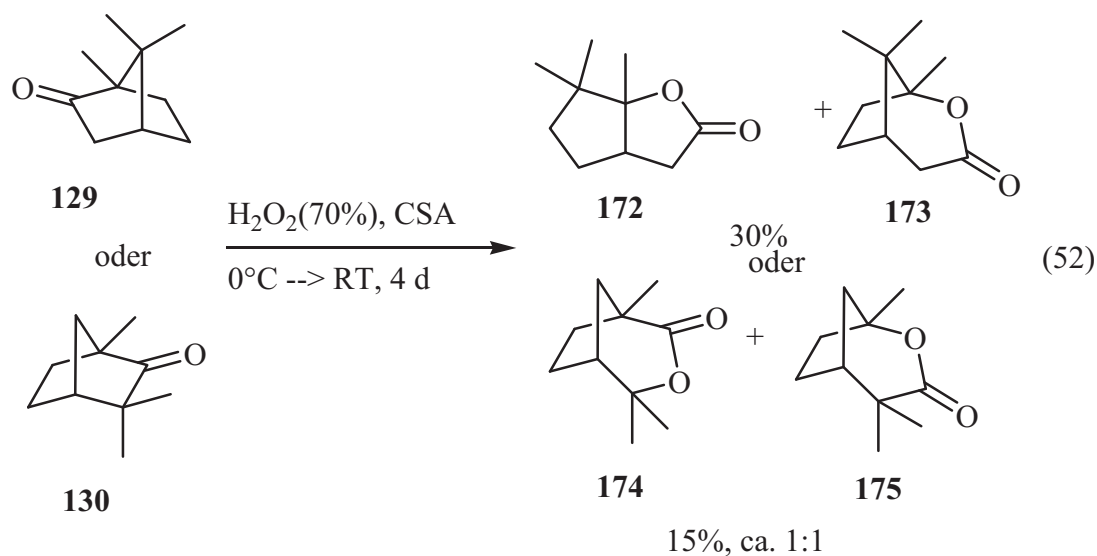
Diese Reaktion stellt somit einen der wenigen Fälle dar, wo durch Wasserstoffperoxid unter Säurekatalyse eine Baeyer-Villiger-Umlagerung eines Ketons zum Lacton stattfindet. Für die Reaktion zu **164** wurde ebenfalls versucht, andere Methoden der Dihydroperoxidierung zu nutzen. Nachdem bei der Wahl der Reaktionsbedingungen nach Dussault *et al.*<sup>[31]</sup> sowie Wu *et al.*<sup>[34]</sup> auch nach einem Tag Reaktionsdauer mittels DC kein weiterer Umsatz zu erkennen war, wurde die Reaktion abgebrochen. Die Aufarbeitung erfolgte wie in der Literatur beschrieben, allerdings wurde auf eine säulenchromatographische Reinigung verzichtet und der Umsatz aus dem Roh-NMR bestimmt (Verhältnis von Edukt zu Produkt). Hierbei zeigte sich, daß mit Rhenium(VII)oxid nur 9% und mit Molybdophosphorsäure nur 5% Umsatz erzielt werden

konnten. Diese Methoden sind somit nicht allgemein anwendbar.

Bei der Umsetzung zum Nitromethylverbanon-Derivat **165** konnte kein sauberes Dihydroperoxid erhalten werden. Wie schon oben im Falle von **164** erwähnt, konnte das Produkt nicht vom entsprechenden Edukt getrennt werden.

Das *gem*-Dihydroperoxid **170** konnte im Gegensatz dazu zwar vom Edukt getrennt werden. Da es sich jedoch schon bei der Ausgangsverbindung um ein Diastereomerengemisch handelte, entstand auch **170** als solches.

Campher **129** und Fenchon **130** ergaben unter den benutzten Reaktionsbedingungen keine Reaktion. Nachdem sie von Dr. Hamann jedoch über mehrere Tage mit Wasserstoffperoxid und katalytischer Mengen Camphersulfonsäure behandelt wurden, konnten Substanzen erhalten werden, welche sich als Gemische aus den jeweiligen Lactonen **172-175** herausstellten (nachgewiesen durch NMR-Spektroskopie), die sich offensichtlich nach einer Baeyer-Villiger-analogen Reaktion gebildet haben.

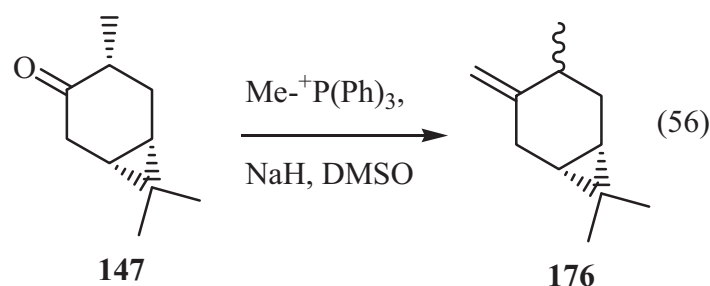


Aus der Reaktionsmischung von Menthon **127** mit Wasserstoffperoxid konnte kein sauberes Dihydroperoxid isoliert werden. Epi-Andosteron **134**, 4-Caranon **147**, Isopinocamphon **146** und Hydroxymethylpinocamphon **148** reagierten nicht. 2-Caranon **142** zersetzte sich zu einem komplexen Gemisch, wahrscheinlich unter Spaltung des Dreirings.

### 3.1.2 *gem*-Dihydroperoxide durch Ozonisierung

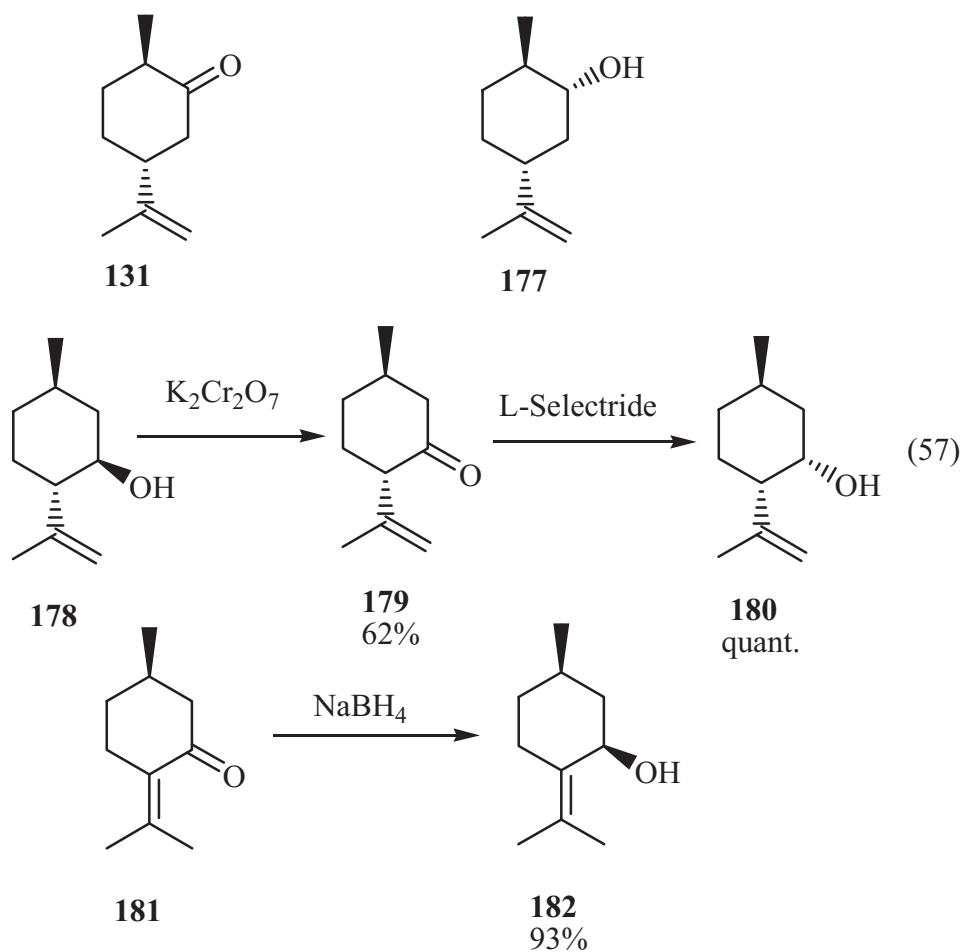
Während die bisher vorgestellten *gem*-Dihydroperoxide aus Ketonen durch Reaktion mit wässrigem Wasserstoffperoxid gewonnen wurden, sollten sie sich alternativ durch Ozonolyse in Gegenwart von etherischer Wasserstoffperoxidlösung aus Alkenen<sup>[22]</sup> und Vinylethern<sup>[36]</sup> gewinnen lassen. Diese Methode verwendet gänzlich andere Substrate und bietet eventuell durch ihren grundsätzlich anderen Reaktionsverlauf die Möglichkeit, die bei der sauer katalysierten Dihydroperoxidierung von Ketonen auftretenden Neben- und Rückreaktionen auszuschließen.

Diese Möglichkeit sollte anhand des 4-Caranons **147**, welches mit Wasserstoffperoxid in Diethylether auch unter längeren Reaktionszeiten und mit Schwefelsäurekatalyse kein *gem*-Dihydroperoxid bildete, untersucht werden. Dazu musste das Caranon **147** zunächst in die entsprechende Methylenverbindung **176** überführt werden, was anhand einer Literaturvorschrift<sup>[154]</sup> mit Hilfe einer Wittigreaktion erfolgte (56). Dabei bildete sich jedoch aufgrund der stark basischen Bedingungen unter Epimerisierung des Ausgangsprodukts das Alken **176** ein *cis-trans* Diastereomergemisch von 24 (*cis*) : 76 (*trans*) in 10%iger Ausbeute.

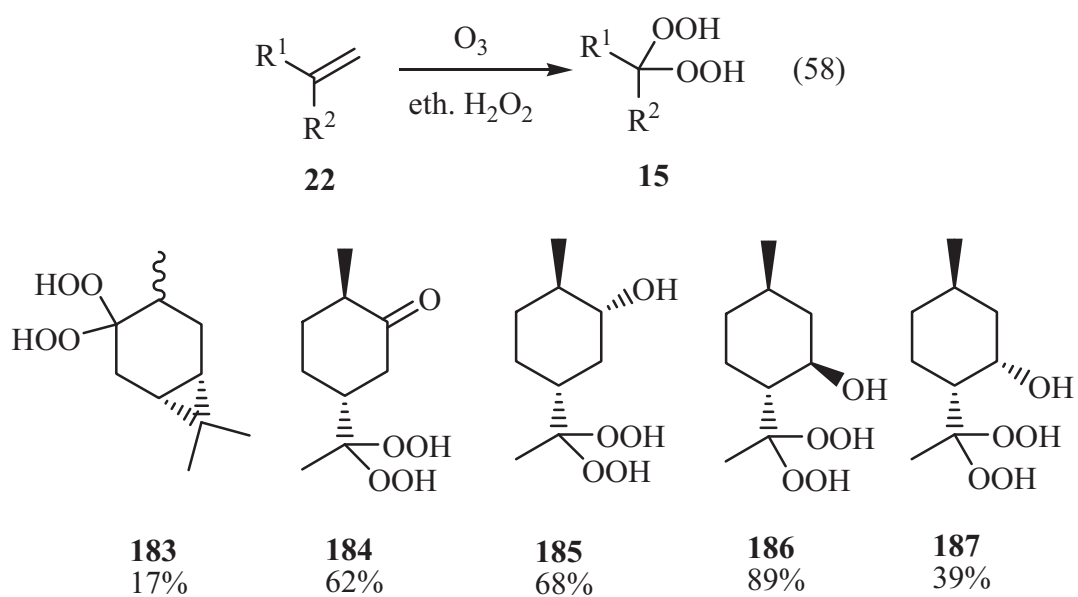


Alkene stellen eine häufige funktionelle Gruppe in Terpenen dar. Einige dieser Vertreter sollten ebenfalls einer Ozonolyse zur Bildung geminaler Dihydroperoxide unterzogen werden. Im einzelnen sind dies (+)-Dihydrocarvon **131**, (+)-Dihydrocarveol **177**, (-)-Isopulegol **178** sowie das daraus durch Oxidation gewonnene (-)-Isopulegon **179**<sup>[145]</sup> und durch Reduktion erhaltene Neoisopulegol **180**,<sup>[155]</sup> (+)-Pulegon **181** und das durch Reduktion mit Natriumborhydrid erhältliche (-)-*cis*-Pulegol **182** (54).

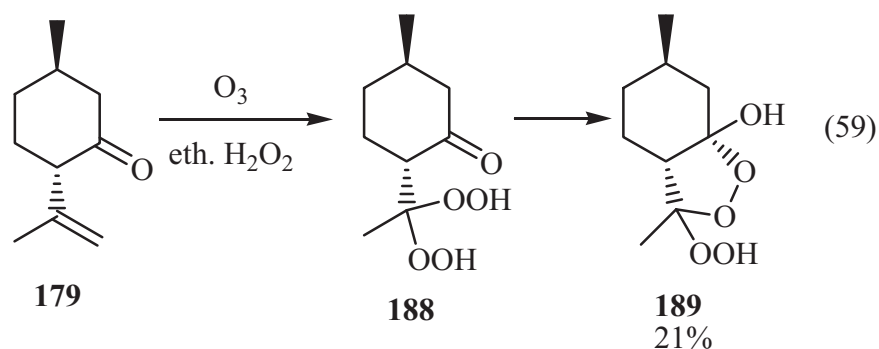




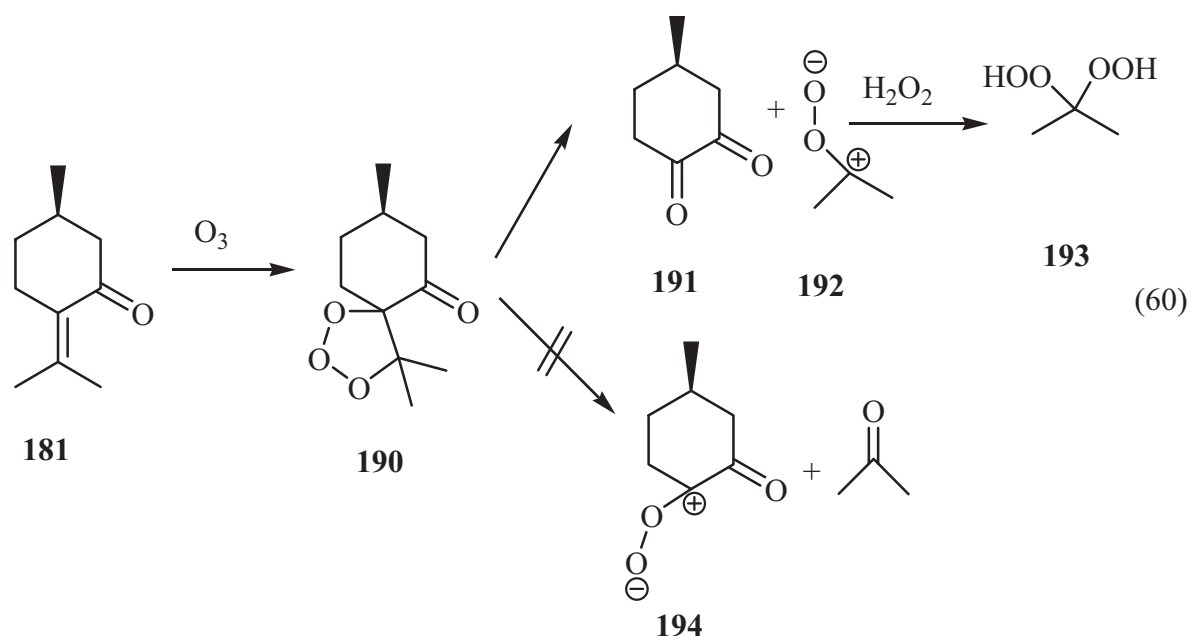
Die Ozonolysereaktionen, welche z. T. von Dr. Hamann durchgeführt wurden, ergaben die bisher unbekannten geminalen Dihydroperoxide **183-187** in Abhängigkeit von der Struktur in teilweise beachtlichen Ausbeuten (58).



Diese Produkte würden sich auf andere Art nur umständlich bzw. gar nicht herstellen lassen, was die Bedeutung der Ozonolysemethode unterstreicht. Im Falle des Isopulegons konnte das erwartete Dihydroperoxid nicht erhalten werden. Stattdessen wurde eine andere peroxidische Verbindung isoliert, deren analytische Daten (NMR, MS) einem cyclischen Peroxid **189** entsprechen. Die Entstehung erfolgt vermutlich, indem das primär entstehende Dihydroperoxid **188** unter Halbacetalisierung zu **189** weiterreagiert. Bis auf ein sehr einfaches und nicht chirales Beispiel<sup>[156]</sup> ist dies der erste Vertreter einer Substanzklasse von cyclischen Hydroperoxyhydroxyperoxiden.



Bei der Ozonolyse von Pulegon **181** und Pulegol **182** wurden als Reaktionsprodukte nur Propan-2,2-dihydroperoxid **193** und das Diketon **191** beobachtet.



Offensichtlich kommt hierbei ausschließlich der in (60) dargestellte obere Reaktionspfad unter Ausbildung des Carbonyloxids **192** zum Tragen, während **194** nicht gebildet wird. Im Fall von Pulegol **182** entsteht das Diketon **191** vermutlich durch Oxidation des Ketols durch Ozon. Eine Einschränkung der vorgestellten ozonolytischen Erzeugung von *gem*-Dihydroperoxiden

stellt somit die Art der Alkene dar. Die C=C-Doppelbindung sollte möglichst endständig sein oder die Bildung eines der beiden möglichen Carbonyloxide muß anderweitig bevorzugt ablaufen, damit sich selektiv eines der beiden möglichen *gem*-DHP bilden kann.

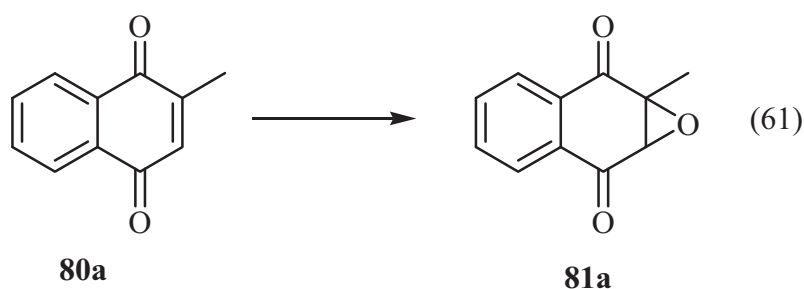
## 3.2 Sauerstoffübertragungen mit *gem*-Dihydroperoxiden

### 3.2.1 Elektronenarme Alkene

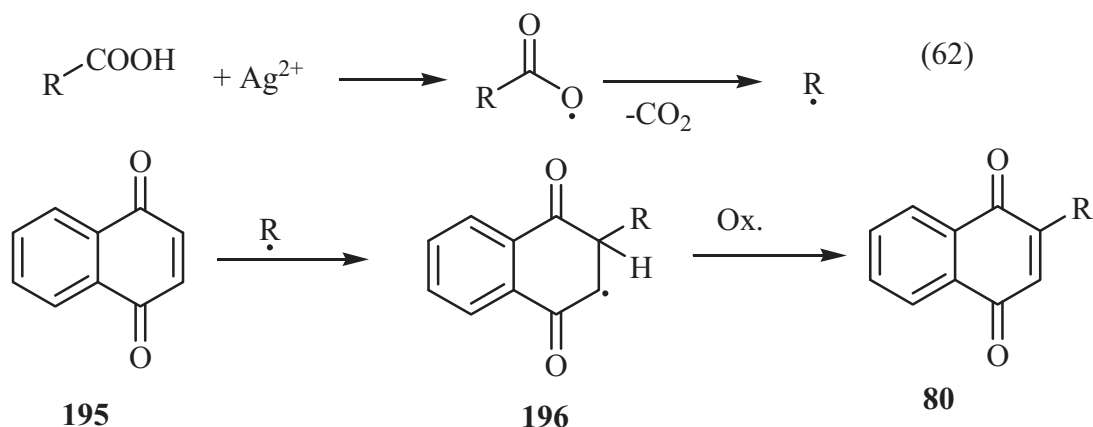
Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits teilweise publiziert.<sup>[157]</sup>

#### 3.2.1.1 Synthese der Edukte sowie Racemate der Epoxide

Die Fähigkeit von *gem*-Dihydroperoxiden, Sauerstoff zu übertragen, sollte zunächst in Weitz-Scheffer-analogen Epoxidierungsreaktionen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone demonstriert werden. Für die Stoffklasse der Chalkone wurde dies bereits in nicht enantioselektiver Weise von Zhao *et al.*<sup>[107]</sup> durchgeführt. Im Rahmen dieser Dissertation sollte nun versucht werden, enantioselektiv zu epoxidieren. Als primär zu untersuchende Substratklasse wurden 2-substituierte 1,4-Naphthochinone ausgewählt. Das 2-Methyl-1,4-naphthochinon **80a**, Vitamin K<sub>3</sub>, wird im Organismus ebenfalls epoxidiert (61).



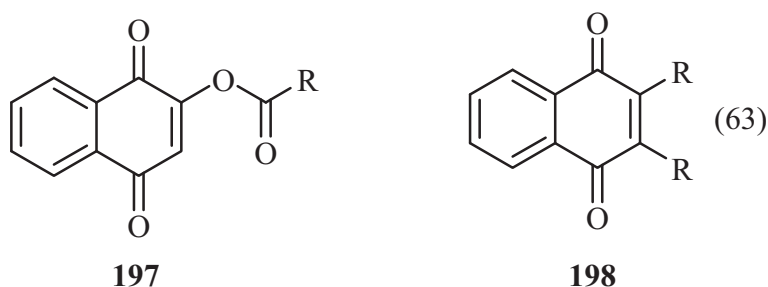
Der Zugang zu enantiomerenreinen Epoxiden von Vitamin K<sub>3</sub> **80a** und seinen Derivaten stellt somit ein interessantes Ziel dar. Während 2-Methylnaphthochinon **80a** kommerziell erhältlich ist, sind es andere in 2-Position substituierte Naphthochinonderivate nicht. Die Herstellung gelang in Abwandlung von Literaturvorschriften<sup>[158]</sup> durch eine radikalische Addition von Alkylresten an 1,4-Naphthochinon **195**. Die entsprechenden Radikale wurden dabei mit  $\text{Ag}^{2+}$ -Ionen (durch Einwirken von Peroxodisulfat auf  $\text{Ag}^+$ ) aus den homologen Carbonsäuren erzeugt (62).

Tabelle 6: Darstellung der 2-substituierten Naphthochinone **80**

Produkt	R	Ausbeute (%)
<b>80b</b>	Et	55
<b>80c</b>	<i>t</i> Bu	61
<b>80d</b>	Bn	48
<b>80e</b>	Cy	83

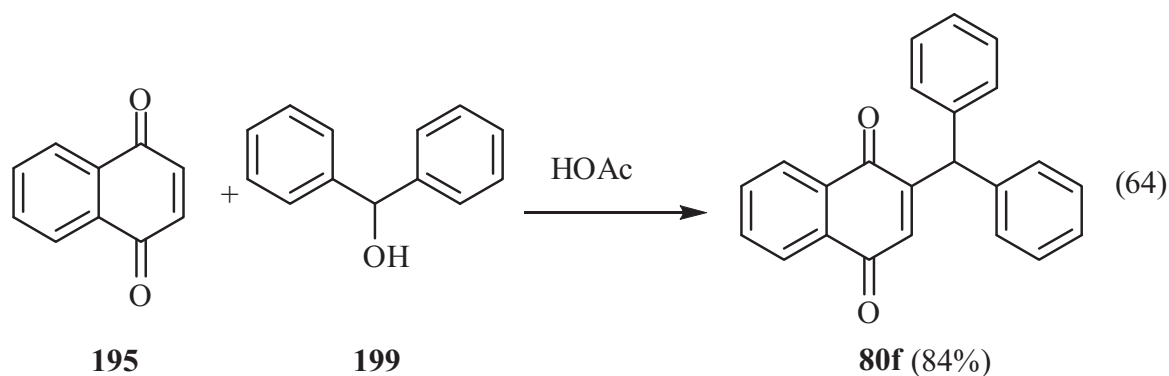
Die substituierten 1,4-Naphthochinone **80b-e** wurden hierbei in Ausbeuten von bis zu 83% erhalten (Tabelle 6).

In der Literatur<sup>[158]</sup> bekannte Nebenprodukte sind für diese Reaktion je nach Reaktionsbedingungen die Verbindungen **197**, welche aus den nicht decarboxylierten Radikalen entstehen würden, sowie ansonsten die doppelt substituierten Naphthochinone **198** (63).

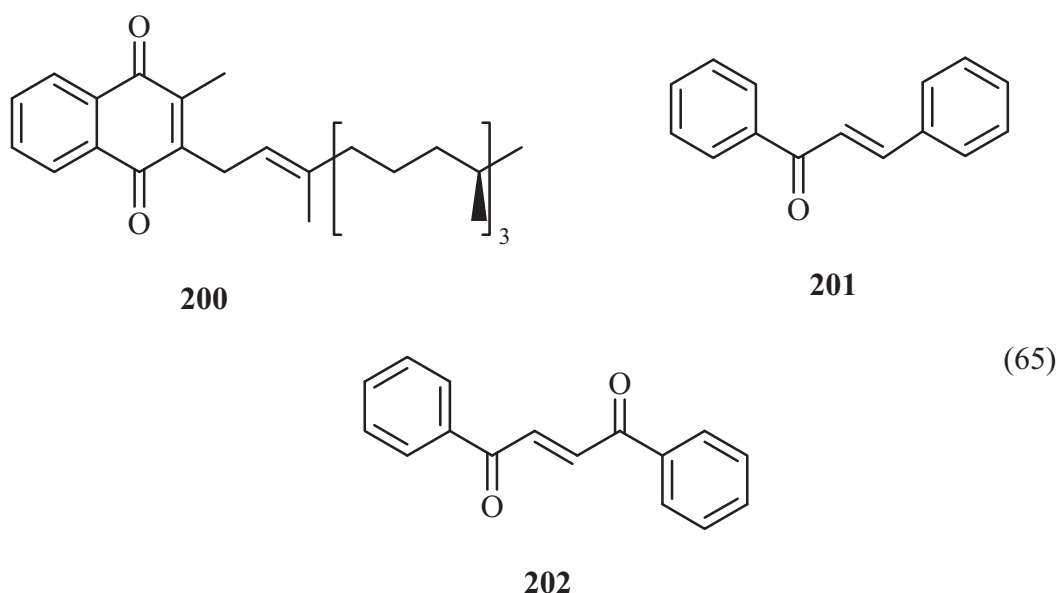


Bei der Herstellung der Verbindungen **80b-e** wurden die Verbindungen **197** in keinem Fall gefunden, die Verbindungen **198** nur in zwei Fällen (**198b**: 27%, **198d**: 9%). Je sperriger die Reste R werden, um so weniger findet also eine Doppelsubstitution statt.

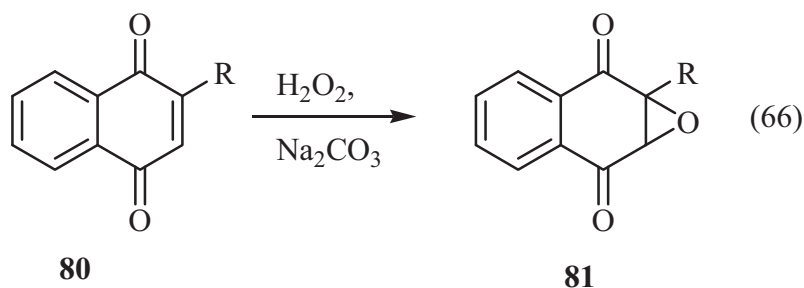
Die Verbindung **80f** (R = Ph<sub>2</sub>CH) wurde ebenfalls in 84%iger Ausbeute hergestellt, jedoch über eine kationische Zwischenstufe aus Benzhydrol **199** und 1,4-Naphthochinon **195** nach einer Vorschrift von Möhlau *et al.*(59).<sup>[159]</sup>



Als weitere Produkte sollten das kommerziell erhältlichen Vitamin K<sub>1</sub> **200** sowie *trans*-Chalcon **201** und *trans*-Dibenzoyl-ethen **202** eingesetzt werden.



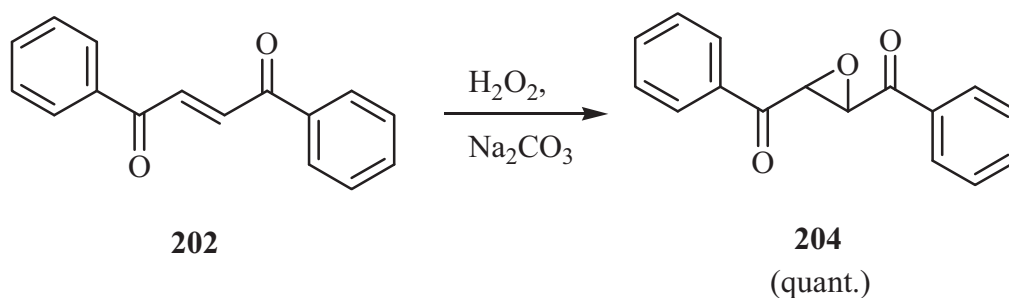
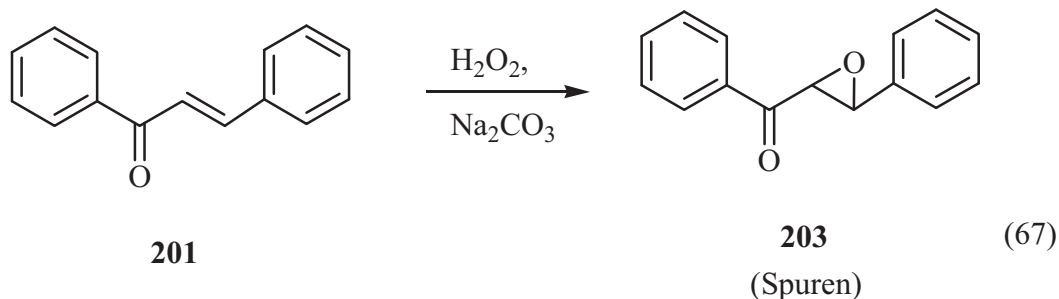
Für Referenzzwecke bei der Bestimmung der Enantiomerenverhältnisse mit Hilfe der HPLC an chiralen Säulen wurden die racemischen Epoxide **81** der Alkyl-naphthochinone hergestellt. Dies ist prinzipiell analog einer Weitz-Scheffer-Reaktion mit Wasserstoffperoxid und einer Base möglich. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass 1,4-Naphthochinone im Basischen Zersetzungsreaktionen zeigen können.<sup>[160]</sup> Eine sehr gut geeignete Vorschrift zur Epoxidierung von Menadion **80a** wurde von Fieser *et al.* entwickelt.<sup>[161]</sup> Als Base wird hierbei Natriumcarbonat verwendet, was die Zersetzung des Eduktes einschränkt (66).

Tabelle 7: Epoxidierung der Naphthochinone **80a-f**

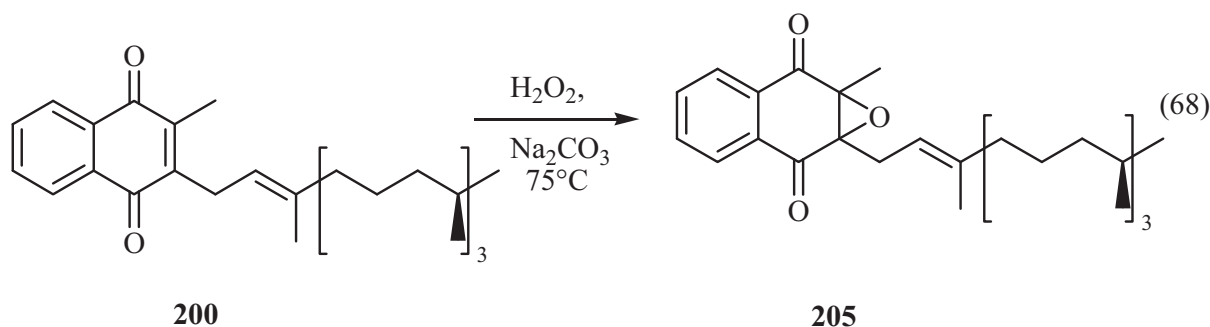
Produkt	R	Ausbeute (%)
<b>81a</b>	Me	76
<b>81b</b>	Et	69
<b>81c</b>	tBu	34
<b>81d</b>	Bn	53
<b>81e</b>	Cy	42
<b>81f</b>	Ph <sub>2</sub> CH	89

Die Vorschrift wurde analog auf die anderen 3-substituierten Naphthochinonderivate **80b-f** übertragen (Tabelle 7). Hierbei konnte festgestellt werden, daß die Reaktionsdauer – das Ende der Reaktion ist gut zu erkennen an dem Verschwinden der Gelbfärbung – in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Rests R sehr stark zunimmt, von weniger als 15 Minuten für Menadion **79a** bis zu vier Tagen für 3-*tert.*-Butyl-1,4-naphthochinon **79c**. Die entsprechenden Ausbeuten sind in Tabelle 7 angegeben.

Für *trans*-Chalcon **201** lief die Epoxidierung sehr langsam ab, das entstehende Gemisch aus **201** und wenig Epoxid **203** reichte jedoch aus, um Trennbedingungen für die chirale HPLC zu finden. Im Falle von Dibenzoyl-ethen **202** konnte das entsprechende Epoxid **204** quantitativ erhalten werden (67).

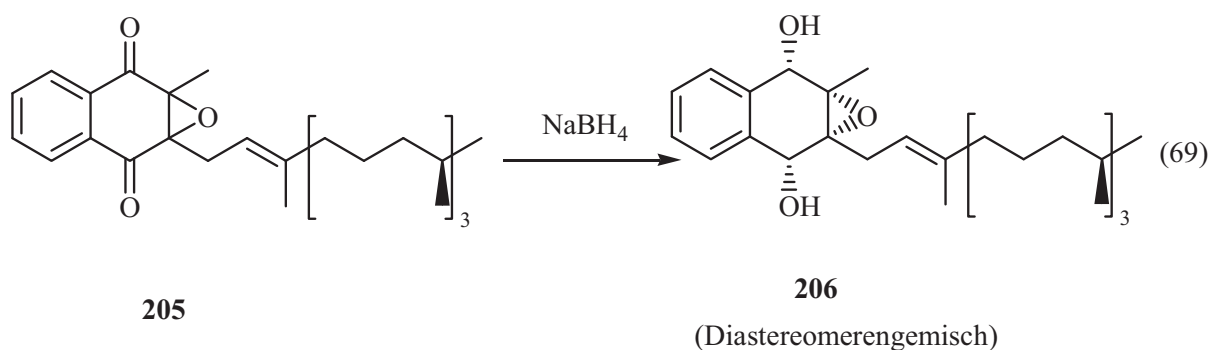


Vitamin K<sub>1</sub> **200** konnte unter diesen Reaktionsbedingungen nicht epoxidiert werden. Fieser *et al.* publizierten jedoch für Vitamin K<sub>1</sub> eine alternative Methode zur Epoxidierung,<sup>[162]</sup> welche reproduziert werden konnte (68).



Es ergaben sich bei diesem Substrat jedoch zunächst andere Probleme. Zum einen wurde festgestellt, daß kommerziell erhältliches Vitamin K<sub>1</sub> (von Sigma-Aldrich) nicht rein war, sondern etwa 10% des *cis*-Isomers enthält. Das *trans*-Isomer lässt sich durch Säulenchromatographie isolieren,<sup>[163]</sup> es verbleiben jedoch Mischfraktionen. Bei Lichteinwirkung auf das reine *trans*-**200** kommt es dann wieder zur partiellen Umlagerung in *cis*-**200**. Weiterhin konnte das Epoxid **205** auf den im Arbeitskreis vorhandenen chiralen HPLC-Säulen nicht in seine Diastereomere getrennt werden. Durch Reduktion der Ketogruppen mit Natriumborhydrid<sup>[164]</sup> konnte jedoch ein Derivat **206** erhalten werden, welches in seine Diastereomeren auftrennbar ist (69). Die Hydroxygruppen stehen dabei *cis* bzgl. der Epoxygruppe.<sup>[165]</sup>





### 3.2.1.2 Asymmetrische Epoxidierung

Als Testsubstrat für die Epoxidierung mit chiralen *gem*-Dihydroperoxiden wurde Menadion **80a** gewählt, da es physiologisch relevant und kommerziell erhältlich ist und vor allem nach Literaturbefunden<sup>[90]</sup> eines der schwierigsten enantioselektiv zu epoxidierenden Substrate darstellt. Die Ausgangsreaktionsbedingungen wurden zunächst von einer literaturbekannten Vorschrift<sup>[95]</sup> in abgewandelter Form übernommen. Es wurde DBU als Base und Toluol als Lösungsmittel in einem molaren Verhältnis DHP : Methylnaphthochinon : Base = 1 : 1 : 1 bei -30 °C verwendet und zusätzlich jeweils 4 Å Molsieb zugesetzt.

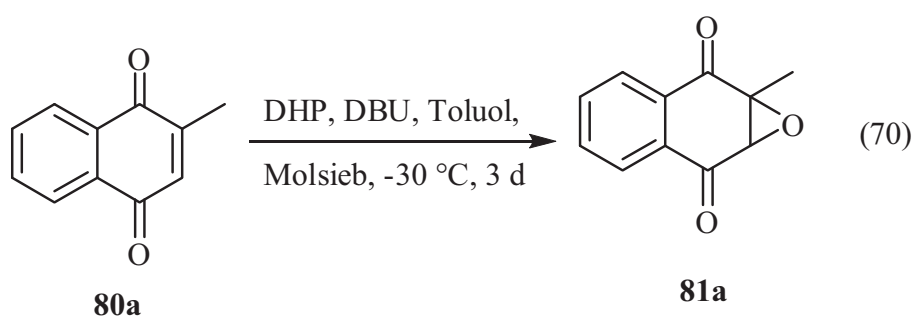
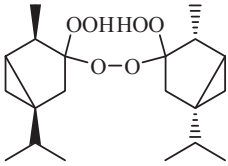
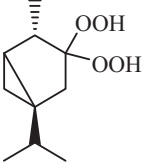
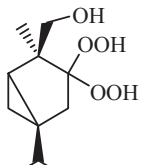
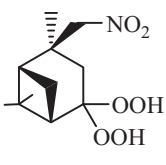
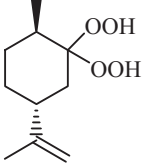
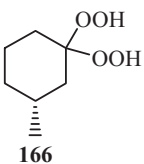
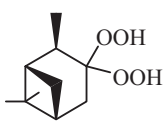
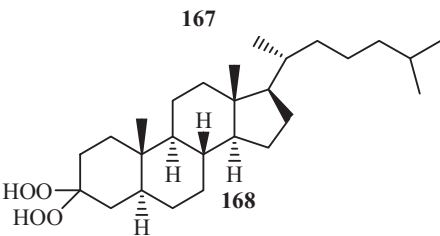
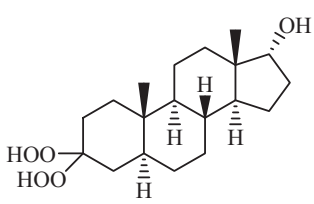
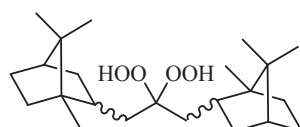
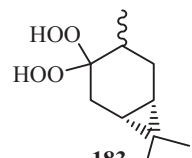
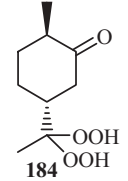
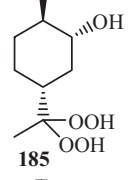
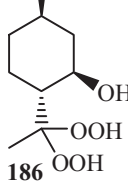
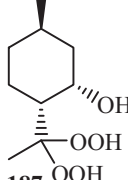
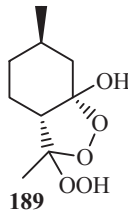


Tabelle 8: Epoxidierung von **80a** mittels verschiedener DHP

DHP	Umsatz (%)	ee (%)	Konfiguration
 <b>160</b>	100	6	(2S, 3R)
 <b>161</b>	14	10	(2R, 3S)

 <p>162</p>	14	17	(2R, 3S)
 <p>163</p>	13	24	(2S, 3R)
 <p>164</p>	16	59	(2R, 3S)
 <p>165</p>	71	8	(2R, 3S)
 <p>57</p>	2	13	(2S, 3R)
 <p>166</p>	31	~0	-
 <p>167</p>	15	12	(2S, 3R)
 <p>168</p>	8	8	(2S, 3R)
 <p>169</p>	11	6	(2S, 3R)

 170	100	10	(2R, 3S)
 183	25	~0	-
 184	61	10	(2R, 3S)
 185	2	11	(2S, 3R)
 186	60	28	(2R, 3S)
 187	3	9	(2S, 3R)
 189	45	14	(2R, 3S)

Die Reaktionen wurden hierbei im 0.02 mmol – Maßstab durchgeführt, bei der Aufarbeitung wurde auf eine säulenchromatographische Reinigung verzichtet und das Reaktionsgemisch mittels HPLC hinsichtlich des Umsatzes und der Enantioselektivität analysiert. Wie man erkennen kann (siehe Tabelle 8), sind die Enantioselektivitäten bei den meisten Dihydroperoxiden als Oxidationsmittel relativ gering. Es gibt jedoch eine Ausnahme, das Hydroxymethylthujandihydroperoxid **164**. Dieses verfügt über eine sterisch ziemlich stark abgeschirmte Umgebung in der Nähe der Hydroperoxygruppen. Möglicherweise spielt auch

die zusätzliche OH-Gruppe eine Rolle, die mit dem Substrat H-Brücken ausbilden und somit zur Fixierung im Übergangszustand beitragen kann. Die Auswertung der Ergebnisse in Tabelle 8 lässt einige Regelmäßigkeiten erkennen: So ergibt in der Reihe der Thujanderivate das  $\alpha$ -Thujandihydroperoxid **161** einen geringeren *ee* als sein  $\beta$ -Diastereomer **163**, dafür bildet dieses bevorzugt das andere Enantiomer. Vergleicht man die Dihydroperoxide **184** und **186** so ergibt sich ein deutlicher *ee*-Zuwachs für **186**, welches eine Hydroxygruppe in der Nähe der Dihydroperoxidgruppe aufweist. Interessanterweise ergeben die Dihydroperoxide **185** und **187**, bei denen die Hydroxygruppe *trans* zur Dihydroperoxyethylgruppe steht, das andere Enantiomer als Hauptprodukt. Dies zeigt wie auch schon im oben diskutierten Falle von **165**, daß Hydroxygruppen und deren Stellung die Enantioselectivität stark beeinflussen können.

Im Folgenden wurde versucht, die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Dafür wurde die Reaktion zunächst bei unterschiedlichen Temperaturen sowie stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktionspartner untersucht (Tabellen 9-10). Als Oxidationsmittel wurde jeweils DHP **164** verwendet (71).

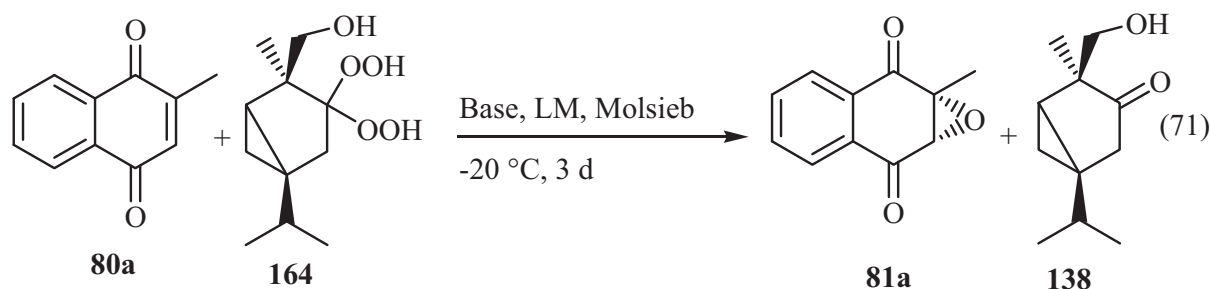


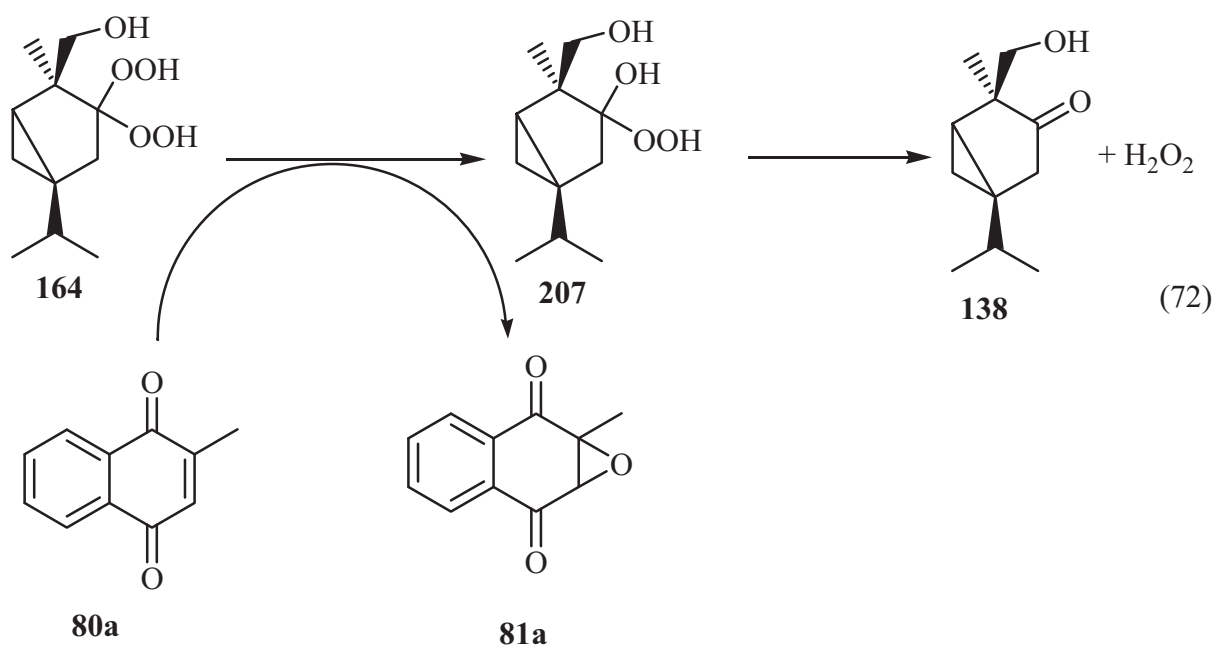
Tabelle 9: Abhängigkeit des *ee*'s und des Umsatzes der Epoxidierung von Temperatur und Reaktionszeit. (\* = ohne Zusatz von Molsieb)

Temp. / °C	Zeit	Umsatz (%)	ee (%)
-30	3d	16	59
-30	3d*	24	45
-30	1d	13	57
-30	2d	14	58
-78	3d	2	62
-20	3d	24	60
4	2d	48	58
25	1d	76	52

Aus diesen Untersuchungen lassen sich mehrere Schlussfolgerungen ziehen. Zunächst kann man in Tabelle 9 sehen, daß eine Reaktionsdauer von drei Tagen unnötig ist. Obwohl kein

vollständiger Umsatz des Substrats erfolgte und sich auch mittels DC noch Dihydroperoxid in der Reaktionsmischung nachweisen ließ, war die Reaktion nach einem Tag schon so gut wie beendet, Unterschiede in *ee* und Umsatz waren marginal. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die Zersetzung der Base DBU sein, zum Beispiel durch Oxidation zum entsprechenden N-Oxid, was zur Inaktivierung führen würde.

Weiterhin kann man aus Tabelle 9 erkennen, daß das Optimum der Temperatur bei -20 °C liegt, darüber nimmt der *ee* ab, und bei tieferer Temperatur wird der Umsatz geringer. Es ist anzumerken, daß es bei Temperaturen über -20 °C zu einer deutlichen Verfärbung der Reaktionslösung kam. Diese beruhte auf der Zersetzung von Menadion im Basischen<sup>[160]</sup> und ist ein weiterer Grund, warum die Temperatur nicht zu sehr erhöht werden sollte. Ein interessantes Ergebnis ergibt sich, wenn man kein Molsieb für die Reaktion benutzt. Der Umsatz steigt deutlich, während der *ee* stark sinkt. Durch DC-Untersuchungen wurde in dieser Reaktion im Gegensatz zu denen mit Molsieb Wasserstoffperoxid gefunden.



Eine Erklärung gibt Schema 72: Bei der Epoxidierung von 3-Methyl-1,4-naphthochinon **80a** entsteht zunächst durch Sauerstoffübertragung aus dem Dihydroperoxid **164** ein Perhydrat **207**. Perhydrate von Ketonen sind nicht besonders stabil und so wird sich auch **207** wahrscheinlich zum Ausgangsketon **138** sowie einem Äquivalent Wasserstoffperoxid zersetzen. Wasserstoffperoxid kann nun jedoch als Nebenreaktion vermutlich viel einfacher die Epoxidierung durchführen, jedoch racemisch, was den *ee* senkt, dafür den Umsatz erhöht. Benutzt man nun Molsieb, fängt dieses das entstehende Wasserstoffperoxid ab, so daß diese Nebenreaktion nicht oder nur vermindert zum Tragen kommt.

Tabelle 10: Abhängigkeit des *ee* und Umsatz von den stöchiometrischen Verhältnissen Edukt : Dihydroperoxid : Base

Verhältnis Edukt : DHP : Base	Umsatz (%)	ee (%)
1 : 1 : 1	16	59
1 : 1 : 0.5	13	58
1 : 1 : 2	14	50
1 : 0.5 : 1	6	52
1 : 2 : 1	29	56

Aus Tabelle 10 kann man entnehmen, welchen Einfluß unterschiedliche stöchiometrische Verhältnisse auf Umsatz und *ee* haben. Der Zusatz von mehr oder weniger Base senkt den Umsatz geringfügig, wobei durch einen Überschuß an Base der *ee* ebenfalls deutlich gesenkt wird. Verwendet man weniger als 1 Äquivalent des Oxidationsmittels, so verringert sich nicht nur der Umsatz drastisch, sondern auch der *ee*. Verwendet man dagegen einen Überschuß des *gem*-Dihydroperoxids, so verringert sich der Enantiomerenüberschuß geringfügiger, dafür verdoppelt sich der Umsatz.

Als weiterer Einfluß wurde die Art des verwendeten Lösungsmittels untersucht (Tabelle 11).

Tabelle 11: Einfluß des Lösungsmittels auf Umsatz und *ee*

Lsgm.	Umsatz (%)	ee (%)
Hexan	49	33
Toluol	16	59
Ether	36	56
Dioxan	83	40
THF	29	40
EtOAc	44	66
DCM	51	66
MeCN	100	46
MeOH	93	10
TFE	100	29

Man kann hierbei deutlich erkennen, daß stark polare Lösungsmittel wie Acetonitril und Methanol deutlich besseren Umsatz liefern, der Enantiomerenüberschuß jedoch zum Teil sehr stark herabgesetzt wird. Auf der anderen Seite sorgen unpolare Lösungsmittel wie Hexan ebenfalls für eine Verringerung des *ees*. Als am besten geeignet haben sich Dichlormethan und Ethylacetat herausgestellt, wobei der Umsatz bei Dichlormethan noch etwas höher ausfiel.

Einen sehr starken Einfluß auf die Reaktion hat ebenfalls die verwendete Base. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Chmielewski<sup>[95]</sup> kann bei der Epoxidierung von Vitamin K<sub>3</sub> **80a** mit

*gem*-Dihydroperoxiden in Gegenwart von Alkalimetallhydroxiden (LiOH, NaOH, KOH) praktisch kein Umsatz erzielt werden. DABCO ist als Base ebenfalls ungeeignet, da keine Reaktion stattfindet. Verwendet man *n*-Butyllithium (mit THF als Lösungsmittel) analog zu Lattanzi *et al.*,<sup>[97]</sup> so steigt zwar der Umsatz (81%), der Enantiomerenüberschuß sinkt aber auf 10%. Der Einsatz des sehr stark basischen N,N-Diethyl-N'-N'-dipropyl-N''-hexylguanidins bringt ebenfalls einen hohen Umsatz (81%) bei einem *ee* von 58%. Dieser Wert ist jedoch nur bedingt aussagekräftig, da in dem aufgenommenen HPLC-Chromatogramm sehr viele Nebenprodukte zu sehen waren. Dies steht in Einklang mit Erkenntnissen, daß sich eine Lösung von Vitamin K<sub>3</sub> um so schneller zersetzt, je stärker basisch sie ist.<sup>[160]</sup>

Aus diesen Versuchen folgt, daß die optimalen Bedingungen für die enantioselektive Epoxidierung von 2-substituierten 1,4-Naphthochinonen DCM als Lösungsmittel und DBU als Base (1 Äquivalent) unter Zusatz von Molsieb bei einer Reaktionstemperatur von -20 °C sind. Für einige ausgewählte *gem*-Dihydroperoxide wurden diese Reaktionsbedingungen getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst:

Tabelle 12: Ergebnisse der Epoxidierung von 2-Methylnaphthochinon **80a** mit unterschiedlichen *gem*-Dihydroperoxiden unter optimierten Reaktionsbedingungen: DCM, DBU, -20 °C, Molsieb, 1 d

DHP	Umsatz (%)	ee (%)
<b>161</b>	81	4
<b>163</b>	44	42
<b>164</b>	51	66
<b>167</b>	63	48
<b>183</b>	78	6
<b>184</b>	57	7
<b>186</b>	71	18

Aus den Tabellen 8 und 12 geht hervor, daß der Umsatz im Vergleich zu den ursprünglichen Bedingungen (Tab. 8) in fast jedem Fall steigt. Im Allgemeinen nimmt auch der *ee* zu, im Fall von Pinocarvon **167** sogar sehr stark. Es gibt jedoch Beispiele, bei denen dies nicht der Fall ist (Thujandihydroperoxid **161**, (Dihydroperoxyethyl)methylcyclohexanon **184** und -cyclohexanol **188**). Das hydroxymethylierte Thujonderivat **164** gibt hier ebenfalls die höchste Enantioselektivität.

Für die weitere Untersuchung wurden nun Vitamin K<sub>3</sub> **80a** sowie verschiedene weitere 2-substituierte Naphthochinone in einem größeren Maßstab epoxidiert, wobei die Epoxide auch isoliert und somit die tatsächlichen Ausbeuten bestimmt wurden. Abweichend von den in

Tabelle 12 verwendeten Reaktionsbedingungen wurde die Menge an Oxidationsmittel auf zwei Äquivalente erhöht (vgl. auch Tab. 10), um die Ausbeute zu erhöhen, ohne den *ee* wesentlich zu beeinflussen. Bei Versuchen mit 2-Methyl-1,4-naphthochinon **80a** ergaben sich jedoch zunächst deutlich geringere Enantioselektivitäten als bei den Ansätzen im analytischen Maßstab. Eine Verbesserung trat erst ein, nachdem die Reaktionen während der Reaktionsdauer gerührt wurden, anstatt im Kühlschrank zu stehen. Eine Erklärung könnte sein, daß in letzterem Fall das Molsieb nicht effektiv genug beim Abfangen des entstehenden Wasserstoffperoxids wirken kann und somit der *ee* sinkt. Die Ergebnisse der Reaktionen sind in Tabelle 13 zusammengefasst:

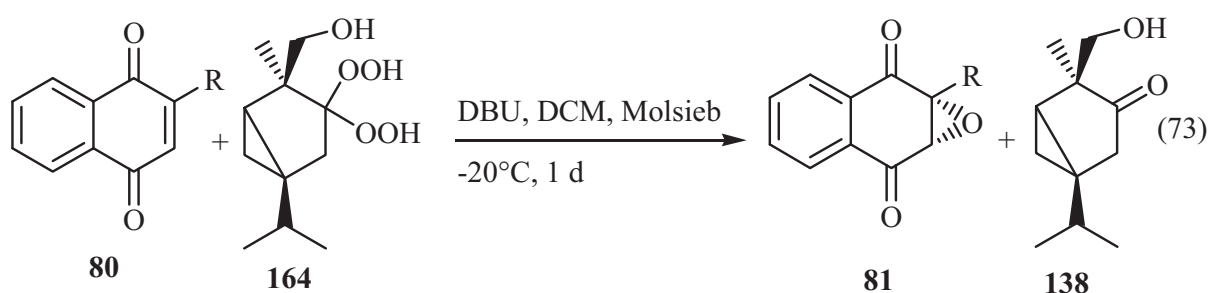


Tabelle 13: Ausbeute und Enantiomerenüberschuß bei der Epoxidierung mit **165**

Naphthochinon	R	Ausbeute (%)	ee (%)	Konfiguration <sup>a</sup>
<b>80a</b>	Me	92	66	-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )
<b>80b</b>	Et	67	70	-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )
<b>80c</b>	<i>t</i> -Butyl	38 <sup>b</sup>	82	+(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )
<b>80d</b>	Bn	64	74	-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )
<b>80e</b>	Cyclohexyl	96	60	+(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )
<b>80f</b>	Ph <sub>2</sub> CH	97	78	-(2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> )

<sup>a</sup> und Vorzeichen des Drehwertes  $\alpha(436)$ ; <sup>b</sup> es konnten 59% des Eduktes wiedergewonnen werden

Mit steigendem sterischem Anspruch des Substituenten ergibt sich eine deutliche Zunahme des Enantiomerenüberschusses, allerdings in den meisten Fällen auf Kosten der Ausbeute. Für das *t*-Butyl-substituierte Naphthochinonepoxid **81c** konnten 59% des Eduktes wiedergewonnen werden, die Chemoselektivität liegt hier also bei 93%. In einem Fall wurde versucht, das Hydroxymethylthujon **138** zurückzugewinnen. Es konnte zu 75%, basierend auf eingesetztem Dihydroperoxid **164**, wiedergewonnen werden. Damit wurde gezeigt, daß der Nachteil, der durch den Einsatz einer stöchiometrischen Menge eines chiralen Oxidationsmittels im Gegensatz zu einem chiralen Katalysator entsteht, teilweise aufgehoben werden kann. Die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse sind im Vergleich mit literaturbeschriebenen Ergebnissen zum



Teil beachtlich (z.B. Epoxyethylnaphthochinon **81b**: 70% ee im Gegensatz zum bisher höchsten Wert von 41%<sup>[89]</sup>).

Die in Tabelle 13 gezeigten absoluten Konfigurationen sollten zunächst durch Literaturvergleiche<sup>[85, 89, 90, 93, 95]</sup> der entsprechenden Daten (Drehwert, chirale HPLC) ermittelt werden. Es zeigte sich jedoch, daß die Angaben widersprüchlich waren. Deswegen wurde basierend auf Angaben von Wynberg und Snatzke<sup>[85, 166]</sup> die Konfiguration der entsprechenden Epoxide durch Vergleich der aufgenommenen CD-Spektren bzw. das Vorzeichen der jeweiligen Cotton-Effekte bestimmt. Das CD-Spektrum von Vitamin K<sub>3</sub>-oxid **81a** ist in Abb. 2 dargestellt.

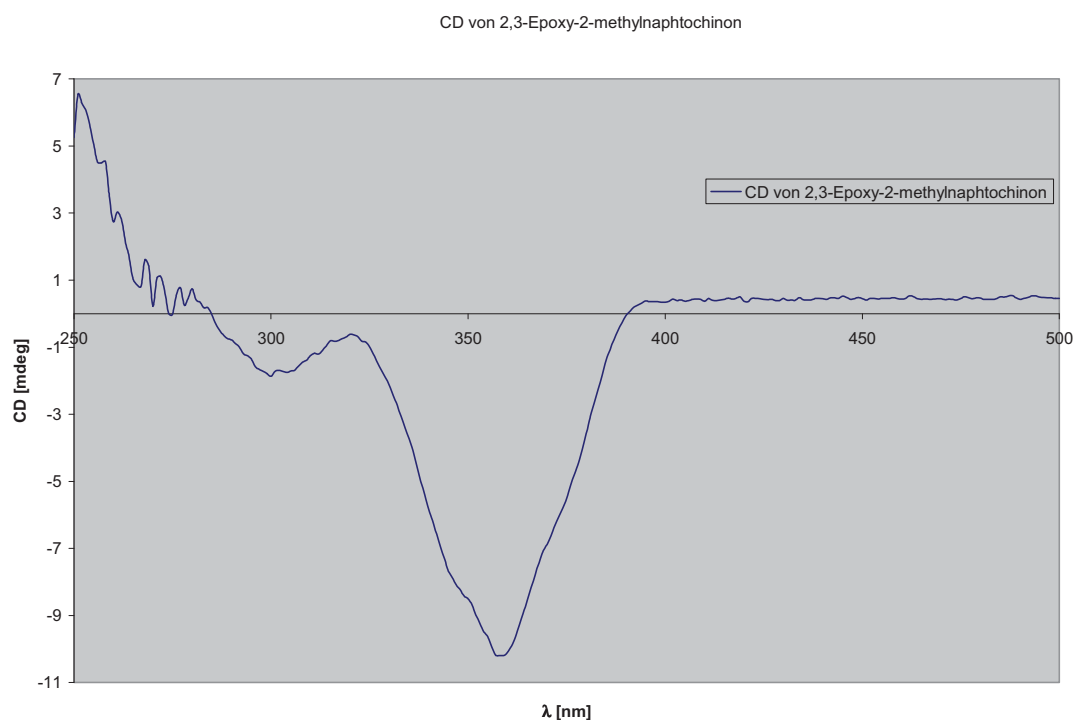
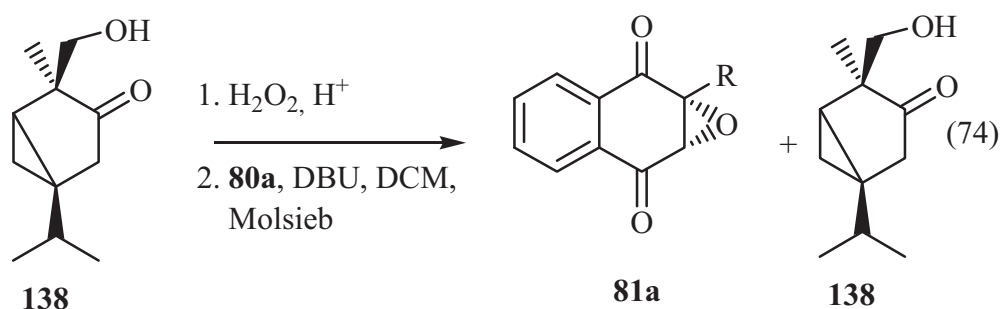


Abb. 2: CD-Spektrum von 2,3-Epoxy-2-methylnaphthochinon **81a**

Die Konfiguration ist an dem Cotton-Effekt zwischen 340 und 400 nm abzulesen. Ist er negativ, so wie hier, bedeutet das eine (2*R*, 3*S*)-Konfiguration. Wie zu erwarten, ergab sich für alle Epoxide **81** die gleiche Konfiguration.

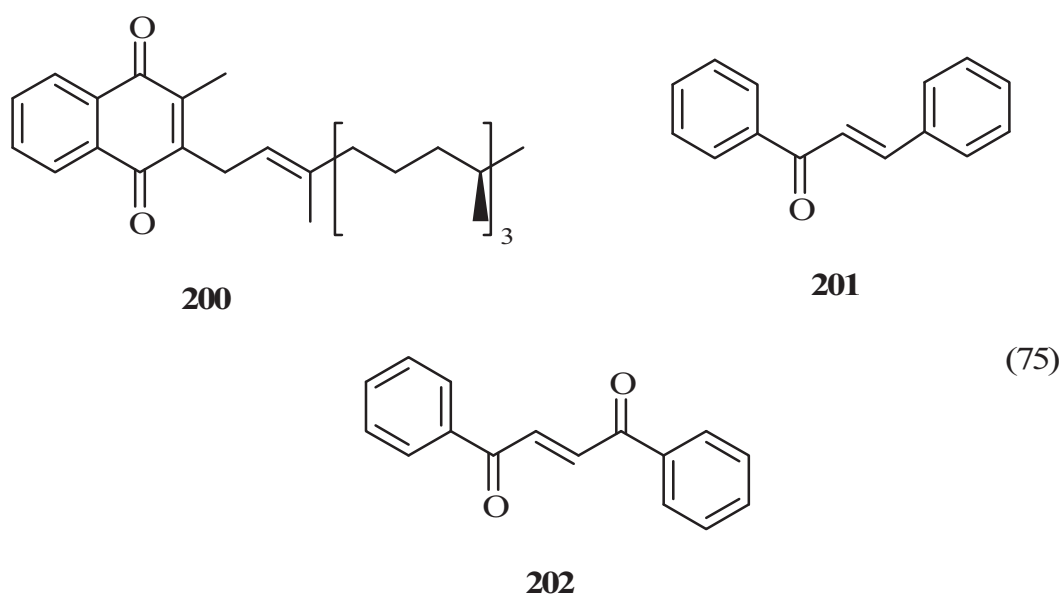
Geminale Dihydroperoxide sind zwar bei niedrigen Temperaturen (-20 °C) über längere Zeit stabil, können sich jedoch bei höheren Temperaturen langsam zersetzen. Daher wurde ebenfalls versucht, die zwei Reaktionen Dihydroperoxidherstellung und Epoxidierung zu verbinden, um eine Lagerung des Dihydroperoxids zu vermeiden. Dies hätte den zusätzlichen Vorteil, daß man die säulenchromatographische Reinigung nach der Dihydroperoxidierung einspart und nur eine Reinigung durch Extraktion durchführen muss (74). Nach der Di-

hydroperoxidierung und Extraktion wurde der organischen Phase Molsieb zugegeben, um Wasserstoffperoxid zu binden, bevor die Epoxidierung begonnen wurde.



Tatsächlich gelang dieses Verfahren und das Epoxid **81a** wurde in 95% Ausbeute mit 62% *ee* gewonnen. Auch das eingesetzte Keton konnte in 66% Ausbeute wiedergewonnen werden, zusätzlich wurden noch 10% des oben beschriebenen Lactons **171** als Nebenprodukt erhalten. Diese deutliche Vereinfachung der Reaktion unterstreicht den Wert der hier gefundenen neuartigen Epoxidierung.

Des weiteren wurde die Epoxidierung der im Abschnitt 3.2.1.1 erwähnten elektronenarmen Alkene Vitamin K<sub>1</sub> **200**, *trans*-Chalcon **201** sowie *trans*-Dibenzoyl-ethen **202** untersucht (75).



Für Vitamin K<sub>1</sub> ergab sich nach der Reduktion mit Natriumborhydrid und Analyse durch HPLC jedoch ein komplexes Gemisch, welches vermutlich kein Epoxid enthielt. Dies stimmt überein mit Berichten,<sup>[85]</sup> wonach 2,3-disubstituierte 1,4-Naphthochinone aus sterischen und elektronischen Gründen schwieriger zu epoxidieren sind. Zusätzlich bewirkt vermutlich die Reaktivität von Vitamin K<sub>1</sub> gegenüber anderen Bedingungen (z.B. Licht) die Vielzahl an entstandenen Nebenprodukten. Im Falle des *trans*-Chalcons **201** war so gut wie kein Umsatz

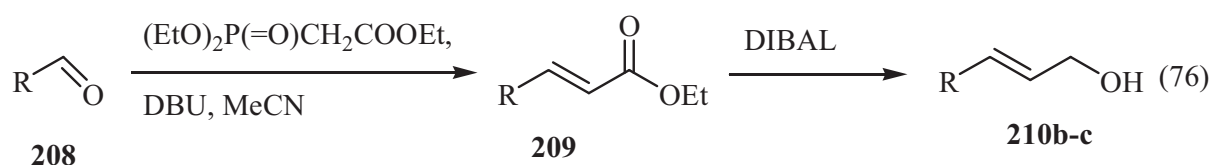
festzustellen. Bei Dibenzoylethen **202** ergab sich jedoch ein *ee* von 24% bei einem Umsatz von 79%. Das (2*S*, 3*S*)-Enantiomer wurde bevorzugt gebildet. Der deutlich niedrigere Enantiomerenüberschuss im Vergleich zu den 1,4-Naphthochinonen liegt vermutlich in der *trans*-Anordnung der Substituenten begründet.

### 3.2.2 Epoxidierung von Allylalkoholen

#### 3.2.2.1 Synthese der Edukte

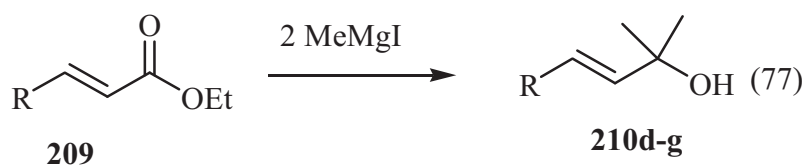
Bei der enantioselektiven Epoxidierung von Allylalkoholen hat sich im Wesentlichen die Epoxidierung nach Sharpless durchgesetzt. Trotzdem gibt es auch hier noch Möglichkeiten der Verbesserung. Die Sharpless-Epoxidierung funktioniert nicht bei tertiären Allylalkoholen, und auch sonstige beschriebene Epoxidierungen von tertiären Allylalkoholen<sup>[167-170]</sup> sind im Allgemeinen Spezialfälle.

Bei der Untersuchung der Epoxidierung von Allylalkoholen mit *gem*-Dihydroperoxiden wurde daher insbesondere auf derartige Allylalkohole eingegangen. Der einfachste mit HPLC zu analysierende Epoxyallylalkohol ist das Epoxid des kommerziell erhältlichen Zimtalkohols **210a** (R = Ph). 3-(4-Chlorphenyl)allylalkohol **210b** und 3-(1-Naphthyl)allylalkohol **210c** sowie 5-Phenyl-2-pentensäureethylester **209g** wurden nach bekannten zweistufigen Synthesen<sup>[171, 172]</sup> dargestellt (76).



Die Ausbeuten waren mit 76% (**209b**, R = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 75% (**209c**, R = 1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>) und 75% (**209g**, R = Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) bzw. 68% (**207b**) und 66% (**207c**) etwas geringer als in der Literatur beschrieben.

Die tertiären Allylalkohole **210d-g** wurden aus den Estern **209** durch Umsetzung mit Methylmagnesiumiodid<sup>[145]</sup> synthetisiert (77).



Sie wurden in Ausbeuten von 76% (**210d**, R = Ph), 31% (**210e**, R = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 69% (**210f**, R = 1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>) und 48% (**210g**, R = Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) erhalten. Diese Allylalkohole sind bekannt, wurden jedoch bisher nicht nach dieser Vorschrift hergestellt.

Die Darstellung der racemischen Epoxide **211** zur Bestimmung der Trennbedingungen durch HPLC erfolgte analog einer bekannten Vorschrift<sup>[145]</sup> in einer Prilezhaev-Reaktion mit

*m*CPBA (78), mit Ausnahme der kommerziell erhältlichen Epoxide des Zimtalkohols **211a**. Die Ausbeuten sind in Tabelle 14 angegeben.

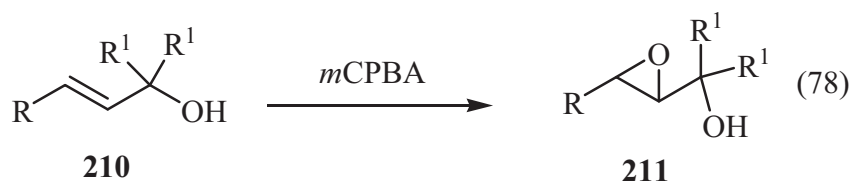
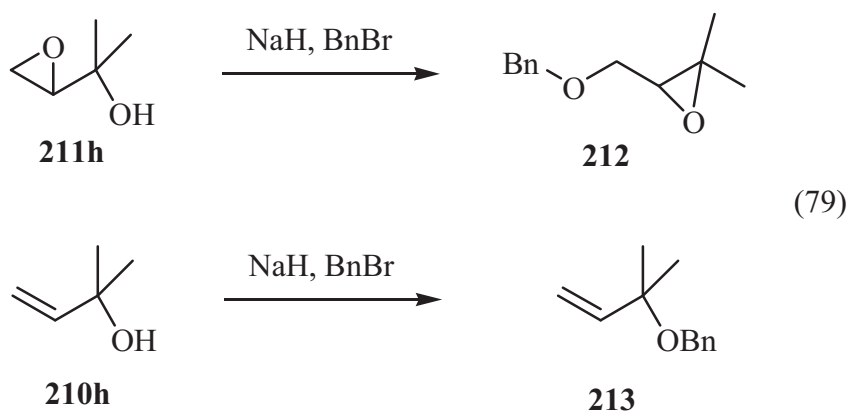


Tabelle 14: Ausbeuten der racemischen Epoxidierung mit *m*CPBA

Epoxid	R	R <sup>1</sup>	Ausbeute (%)
<b>211b</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	97
<b>211c</b>	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	H	92
<b>211d</b>	Ph	Me	82
<b>211e</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	57
<b>211f</b>	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	Me	70
<b>211g</b>	Ph-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	Me	67

Des Weiteren sollte der kommerziell erhältliche Isoprenalkohol **210h** (R = H, R<sup>1</sup> = Me) als Substrat eingesetzt werden. Das entsprechende racemische Epoxid **211h** wurde von Dr. Hamann freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Da sich das Epoxid aufgrund schlechter UV-Absorption nicht mittels HPLC analysieren ließ, wurde versucht, eine UV-absorbierende Phenyl-Gruppe durch Derivatisierung einzuführen. Gängige Derivatisierungen als Carbamat oder Ester versagten jedoch, es konnte kein Umsatz festgestellt werden. Interessanterweise wurde jedoch bereits eine Methode beschrieben, das Epoxid **211h** in einen Benzylether **212**, allerdings von 3,3-Dimethylglycidol, umzuwandeln.<sup>[173]</sup> Die entsprechende Umsetzung gelang in 13% Ausbeute (79).

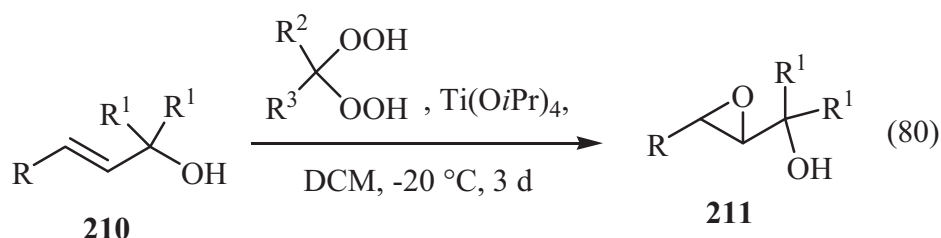


Außerdem wurde unter den gleichen Bedingungen Isoprenalkohol **210h** umgesetzt, um eine Vergleichssubstanz für die HPLC zu haben. Der entsprechende Benzylether **213** wurde zu 17% erhalten.

### 3.2.2.2 Enantioselektive Epoxidierung

Für die Untersuchung der enantioselektiven Epoxidierung mit *gem*-Dihydroperoxiden wurde analog der in Kapitel 3.2.1.2 beschriebenen Vorgehensweise verfahren. Zunächst mussten Standardbedingungen für die Reaktion gefunden werden (80).

In Anlehnung an die von Sharpless publizierte Epoxidierung<sup>[51]</sup> wurde das Dihydroperoxid zunächst in trockenem Dichlormethan bei -40 °C gelöst und dann 1 Äquivalent Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> hinzugegeben. Nach 30 minütigem Rühren wurde daraufhin der entsprechende Allylalkohol (1 Äquivalent) zugegeben und weitere 30 Minuten gerührt. Danach wurde der Reaktionsansatz für 72 Stunden in den Tiefkühlschrank (-20 °C) gestellt.



Für die folgende Testung der vorher dargestellten *gem*-Dihydroperoxide wurde der tertiäre Allylalkohol 2-Methyl-4-phenylbut-3-en-2-ol **210d** verwendet. Die Ergebnisse der Epoxidierung von **210d** mit verschiedenen chiralen Dihydroperoxiden sind in Tabelle 15 aufgeführt:

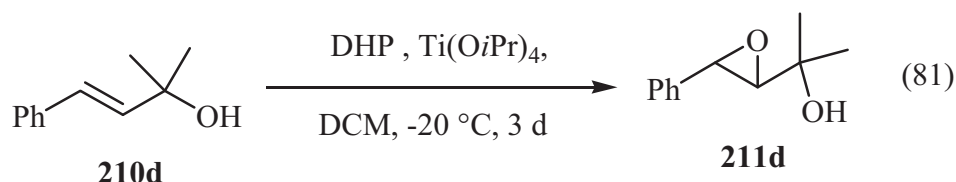
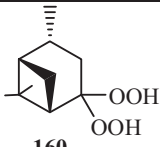
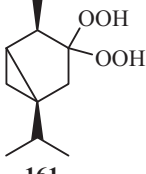
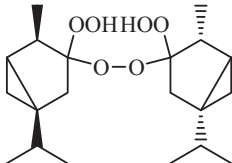
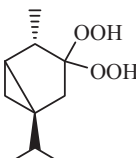
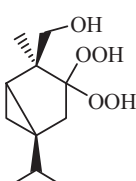
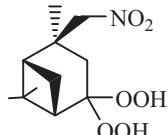
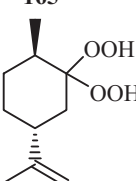
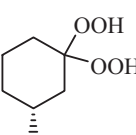
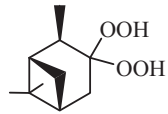
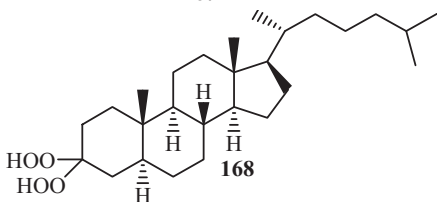
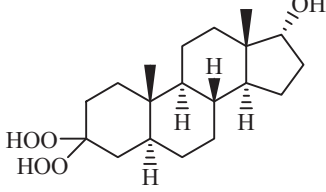
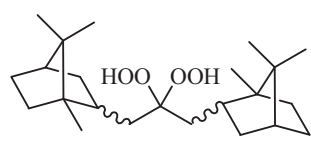
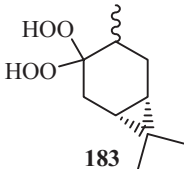
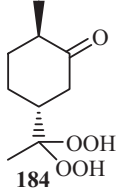
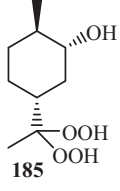
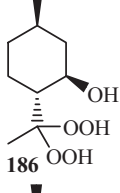
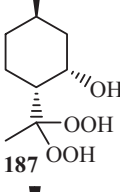
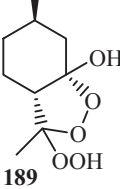


Tabelle 15: Umsatz und *ee* bei Epoxidation von **210d** unter Verwendung verschiedener Dihydroperoxide

DHP	Umsatz (%)	ee (%)	Vorzeichen des Drehwertes
 160	42	0	
 161	23	31	+

 <p><b>162</b></p>	6	13	+
 <p><b>163</b></p>	5	7	+
 <p><b>164</b></p>	22	35	+
 <p><b>165</b></p>	38	4	+
 <p><b>57</b></p>	19	8	-
 <p><b>166</b></p>	40	0	
 <p><b>167</b></p>	4	15	-
 <p><b>168</b></p>	64	8	-
 <p><b>169</b></p>	60	7	-



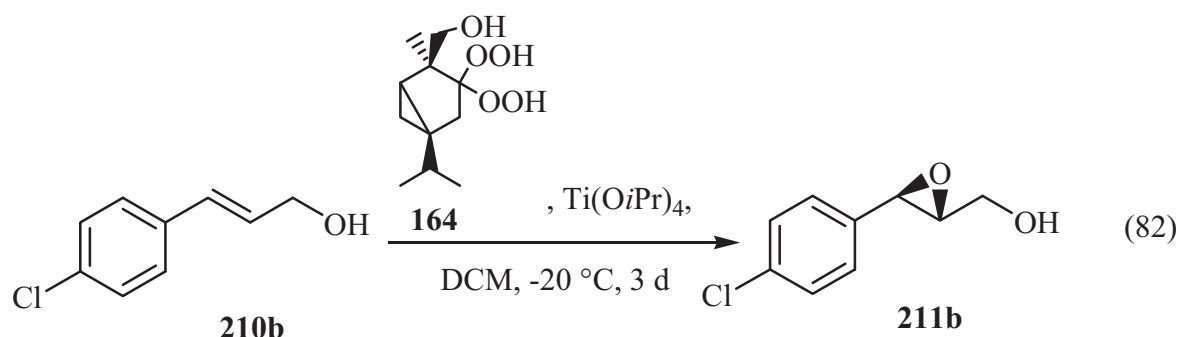
 <b>170</b>	0	--	
 <b>183</b>	17	~0	
 <b>184</b>	28	7	+
 <b>185</b>	7	2	+
 <b>186</b>	71	18	+
 <b>187</b>	6	28	+
 <b>189</b>	24	3	-

Mit Ausnahme von DHP **170** erfolgte in allen Fällen eine Umsetzung, und das entsprechende Epoxid **210d** konnte nachgewiesen werden. Für die DHP **162**, **163**, **167**, **185** und **187** wurden nur geringe Umsätze von 5-7% beobachtet, während mit **186** ein Umsatz von 71% erreicht wurde. In einigen Fällen (z.B. **160**, **165**, **166**, **183**, **185** und **189**) konnte kein bzw. nur ein sehr geringer *ee* nachgewiesen werden. Mit **164** wurde die beste Enantioselektivität erzielt (*ee* = 35%).

In diesem Fall ist zu erkennen, daß die Hydroxymethylgruppe von **164** zwar den *ee* im Ver-

gleich zu **163** verbessert, daß in diesem Fall jedoch eher die sterische Abschirmung der Methylengruppe als die zusätzliche Koordinationsmöglichkeit der OH-Gruppe verantwortlich zeichnet, da das von  $\alpha$ -Thujon abgeleitete Dihydroperoxid **161** einen nur geringfügig verschlechterten *ee* erzeugt. Bei DHP **187** ist zu erkennen, daß die zusätzliche Hydroxygruppe trotzdem koordinieren und den Übergangszustand rigider machen kann und zu einem höheren Enantiomerenüberschuß führt. Das Fehlen der Hydroxygruppe (**184**) bzw. deren ungünstige Stellung (**185** und **186**) führen demgegenüber zu deutlich gesenkten *ee*'s.

Der Umsatz bei der Reaktion von **164** mit dem Allylalkohol **210d** ist verhältnismäßig gering. Für die weiteren Reaktionen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde deswegen als Substrat der primäre Allylalkohol **210b** eingesetzt (82).



Die obige Annahme, daß der Umsatz bei primären Allylalkoholen steigt, erwies sich als richtig, der Umsatz stieg hier auf 68% an. Die absolute Konfiguration konnte durch Vergleich mit Literaturdaten<sup>[174]</sup> als (2R,3R) bestimmt werden. Die Epoxidierung von **210b** nach Sharpless ergibt eine Ausbeute von ca. 60% bei einem Enantiomerenüberschuß von  $>99\%$ .<sup>[175]</sup>

Bei der Variation der Lösungsmittel bestätigte sich Dichlormethan als hinsichtlich des Umsatzes und der Enantioselektivität als am besten für die Epoxidierung mit dem chiralen Dihydroperoxid **164** geeignet (Tabelle 16).

Tabelle 16: Abhängigkeit von Umsatz und *ee* der Epoxidierung von **210b** vom verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Umsatz (%)	ee (%)
Hexan	21	14
Toluol	54	26
Diethylether	61	31
THF	14	20
Ethylacetat	50	20
DCM	68	35
Acetonitril	28	27
DMF	28	58

Die Umsätze sind in mittel polaren Lösungsmitteln ähnlich, in stark unpolaren (Hexan) und stark polaren Lösungsmitteln (Acetonitril) nehmen sie dagegen ab. Eine Ausnahme stellt Dimethylformamid dar. Während der Umsatz in diesem Lösungsmittel stark abnimmt, erhöht sich der Enantiomerenüberschuß auf fast das doppelte. Eine genaue Erklärung dieser Tatsache konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit ohne deutlich weitergehende Untersuchungen nicht geliefert werden, jedoch liegt die Ursache für dieses Verhalten vermutlich in der Komplexierung durch die Lewis-Säure Titanetraisopropylat. Wie wahrscheinlich auch bei THF und Acetonitril wird durch diese Komplexbildung die Lewis-Acidität durch koordinative Ab-sättigung durch das DMF herabgesetzt, was die Bildung eines Komplexes mit sowohl dem Allylalkohol als auch dem Dihydroperoxid beeinträchtigt. Ein solcher Komplex stellt jedoch einen wahrscheinlichen Übergangszustand für die Epoxidierung dar, so daß der Umsatz hier stark sinkt. Im Falle von DMF scheint dieser sich bildende Komplex jedoch eine derart günstige Struktur zu besitzen, daß die Epoxidierung deutlich stärker stereoselektiv abläuft, als dies zum Beispiel in DCM der Fall ist.

Als nächste Variable der Reaktion wurde die Reaktionszeit untersucht (Tabelle 16, Abb. 3):

Tabelle 16: Entwicklung von Umsatz und *ee* der Epoxidierung von **210b** über die Reaktionszeit

Reaktionszeit (h)	Umsatz (%)	ee (%)
1	36	39
7	58	38
24	82	37
48	72	30
72	68	35

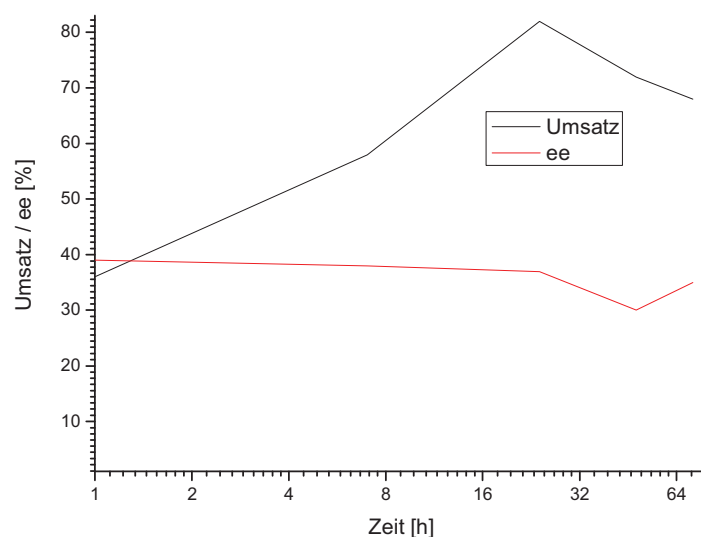


Abb. 3: Variation von Umsatz und *ee* in Abhängigkeit von der Zeit

Hierbei ist zu beachten, daß die erste Stunde bei ca.  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt wurde, während die Reaktionsmischung danach im Tiefkühlschrank bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  stehen gelassen wurde.

Mit längerer Reaktionszeit von 1 h auf 25 h steigt der Umsatz auf 82%, während der *ee* praktisch unverändert bleibt. Nach noch längeren Reaktionszeiten sinkt der ermittelte Umsatz wieder, dies ist jedoch nur scheinbar so. Das Phänomen wird erklärt durch die Art der Bestimmung des Umsatzes. Es wurde nur auf das Verhältnis von Edukt und Produkt geachtet, etwaige Nebenprodukte wurden jedoch nicht in die Betrachtung einbezogen. Vermutlich treten hier bei längerer Reaktionszeit Folgereaktionen auf, die die Absenkung des ermittelten Umsatzes erklären können. Für die optimalen Reaktionsbedingungen wird hier ein Kompromiss zwischen Umsatz und Enantiomerenüberschuß bei 24 Stunden Reaktionszeit gefunden.

Führt man die Epoxidierung bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  durch, erhält man mit 39% einen etwas höheren Enantiomerenüberschuß bei deutlich reduziertem Umsatz (49%). Bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann überhaupt kein Enantiomerenüberschuß mehr festgestellt werden, dagegen finden sich im HPLC-Chromatogramm deutliche Spuren von Zersetzungsprodukten, während bei Raumtemperatur praktisch gar kein Epoxid mehr vorhanden ist. Da der geringe Anstieg des *ee* auch bei Verkürzung der Reaktionsdauer auf einen Tag gegeben ist, wurde hier  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  als optimale Reaktionstemperatur festgestellt.

Eine weitere Möglichkeit der Variation von Einflussfaktoren besteht in der Veränderung der

stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktionspartner. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Vergleich verschiedener stöchiometrischer Verhältnisse der Reaktionspartner bei der Epoxidation von **210b**

Verhältnis Edukt: DHP :Ti(OiPr) <sub>4</sub>	Umsatz (%)	ee (%)
1 : 1 : 1	68	35
1 : 2 : 1	93	36
1 : 0.5 : 1	39	13
1 : 1 : 2	30	33
1 : 1 : 0.5	55	25

Bei Erhöhung des Anteils des Oxidationsmittels stellt man bei fast unverändertem Enantiomerenüberschuß eine Erhöhung des Umsatzes fest. Halbiert man dagegen die Menge an DHP, so ergibt sich neben einem schlechteren Umsatz auch ein deutlich schlechterer *ee*. Sowohl eine Erhöhung als auch Absenkung der zugegebenen Menge an Katalysator verschlechtert gleichzeitig den Enantiomerenüberschuß und die Ausbeute. Optimales Verhältnis ist demzufolge Edukt : Dihydroperoxid : Katalysator = 1 : 2 : 1.

Schließlich wurde auch noch der Metallkatalysator variiert. Aus der Vielzahl der möglichen Katalysatoren kamen vier weitere zum Einsatz.

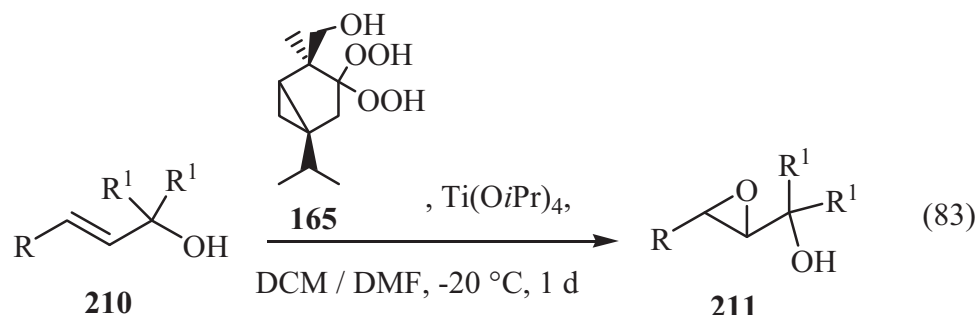
Ein sterisch anspruchsvollerer Ligand am Titanatom (Ti(O*t*Bu)<sub>4</sub>) brachte neben einer leichten Senkung des Umsatzes auf 64% eine starke Senkung des Enantiomerenüberschusses (25%). Vanadium- und Molybdänkatalysatoren (VO(acac)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>), die ebenfalls häufiger für Epoxidationen eingesetzt werden, führten zu keinem Umsatz. Bei Verwendung von Wolframsäure als Katalysator wurde immerhin ein geringer Umsatz von 12% festgestellt, das entstandene Produkt war jedoch racemisch.

Die optimierten Reaktionsbedingungen für die Epoxidierung von primären Allylalkoholen können also wie folgt zusammengefasst werden: DMF als Lösungsmittel, eine eintägige Reaktionszeit bei -20 °C sowie ein Verhältnis Edukt : Dihydroperoxid : Ti(OiPr)<sub>4</sub> = 1 : 2 : 1.

Leider sind diese Bedingungen nur für primäre Allylalkohole anwendbar, da für den tertiären Allylalkohol **210d** so gut wie keinen Umsatz erzielt werden konnte. Dies liegt vermutlich an der oben beschriebenen schlechteren Reaktivität des Komplexes durch koordinative Absättigung, was die Bindung des tertiären Allylalkohols verhindert, da dieser aus sterischen und elektronischen Gründen nicht so gut an einen solchen Titankomplex koordinieren würde. Im Falle der tertiären Allylalkohole wurde demzufolge auf Dichlormethan als Lösungsmittel aus-

gewichen.

Unter den obigen Reaktionsparametern wurden die in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Allylalkohole umgesetzt (Tabelle 18) (83).



Eine Reaktion von **207b** unter Zusatz von Molsieb ergab nach Aufarbeitung nur eine leicht erhöhte Ausbeute, so daß bei den Untersuchungen auf die Verwendung von Molsieb verzichtet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefasst:

Tabelle 18: Ergebnisse der enantioselektiven Epoxidierung (83) verschiedener Allylalkohole **210**

Epoxid <sup>a</sup>	R	R <sup>1</sup>	Ausbeute (%)	ee (%)	Selektivität <sup>b</sup> (%)	Konfiguration <sup>c</sup>
<b>211a</b>	Ph	H	43	60	46	+ (2 <i>R</i> , 3 <i>R</i> )
<b>211b</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	35	57		+ (2 <i>R</i> , 3 <i>R</i> )
<b>211c</b>	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	H	43	68	71	-
<b>211d</b>	Ph	Me	64	46	94	+
<b>211e</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	21 <sup>d</sup>	32		
<b>211f</b>	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	Me	50	40	100	-
<b>211g</b>	Ph-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Me	22	50		+
<b>211h</b>	H	Me	71	52		

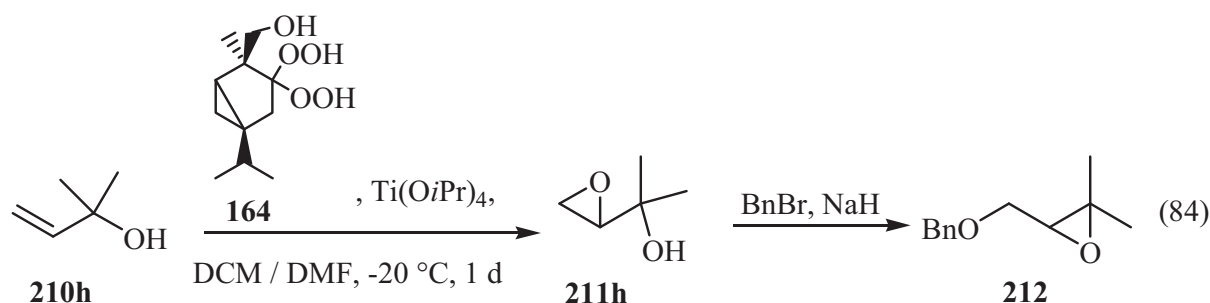
<sup>a</sup> LM für **211a-c**: DMF, für **211d-h**: DCM; <sup>b</sup> Chemoselektivität bezüglich des Epoxids <sup>c</sup> und Vorzeichen des Drehwertes  $\alpha_D$ ; <sup>d</sup> nur als Gemisch erhalten

Bei moderaten bis guten Ausbeuten (bis zu 64%) wurden *ees* von bis zu 68% erreicht. Hervorzuheben ist, daß für tertiäre Allylalkohole, die der Sharplessreaktion nicht zugänglich sind, *ee*'s bis zu 52% erzielt wurden. Alle hier untersuchten tertiären Allylalkohole wurden erstmals enantioselektiv epoxidiert. Die Isolierung der Allylalkohole gestaltete sich schwierig, zum Teil musste eine säulenchromatographische Trennung mit verschiedenen Laufmitteln mehrmals durchgeführt werden. Epoxid **211e** konnte nur als 2:1 Gemisch mit dem Alkohol **210e** erhalten werden, die etwas geringeren Ausbeuten bei **211e** und **211g** sind vermutlich auf Verluste bei der Reinigung zurückzuführen.

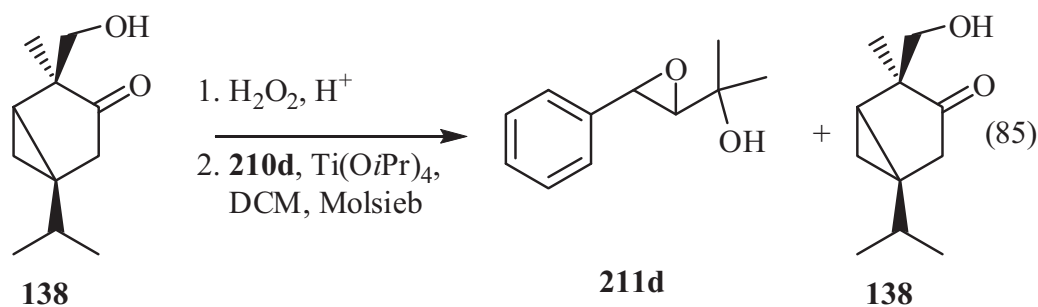
In einigen Fällen wurden aus dem zurückgewonnenen Edukt zusätzlich noch die Selektivitäten ermittelt. Dabei zeigte sich, daß im Fall der tertiären Allylalkohole hervorragende Selekti-

vitäten erreicht werden. Bei den primären Allylalkoholen sind sie nicht ganz so hoch, was darauf hindeutet, daß es auch hier schon zu Zersetzungsprodukten kommt, wie es auch bei der Sharpless-Reaktion für Zimtalkohol beobachtet wurde.<sup>[176]</sup> Wie schon oben erwähnt, wurden die primären Allylalkohole in DMF, die tertiären in DCM als Lösungsmittel umgesetzt.

Die hohe Selektivität rechtfertigt, daß im Falle der Umsetzung von Isoprenalkohol **210h** das Produkt **211h** nicht isoliert sondern die Ausbeute auf gaschromatographischem Weg bestimmt wurde. Dies erfolgte sowohl aufgrund der leichten Flüchtigkeit als auch der sehr geringen Masse des Produkts, die eine Isolation sehr schwer gemacht hätten. Die Ausbeute wurde hierbei direkt nach Extraktion mittels GC bestimmt. Die Bestimmung des *ee* erfolgte nach Derivatisierung über die chirale HPLC (84).



Wie schon bei der Epoxidierung von 1,4-Naphthochinonen wurde auch bei der Epoxidierung von Allylalkoholen versucht, den Schritt der Isolierung des geminalen Dihydroperoxids **164** zu sparen und nach Extraktion sofort weiter mit dem tertiären Allylalkohol **211d** umzusetzen. Da in der Reaktion jedoch auf jeden Fall noch Wasserstoffperoxid vorhanden ist, wurde diesmal unter Zuhilfenahme von 4 Å Molsieb gearbeitet, um Wasserstoffperoxid zu entfernen (85).



Auch in diesem Fall konnte Hydroxymethylthujon **138** in 70%iger Ausbeute zurückgewonnen werden. Der Epoxyalkohol **211d** entstand in 55% Ausbeute mit 81%iger Chemo Selektivität und einem Enantiomerenüberschuß von 44%.

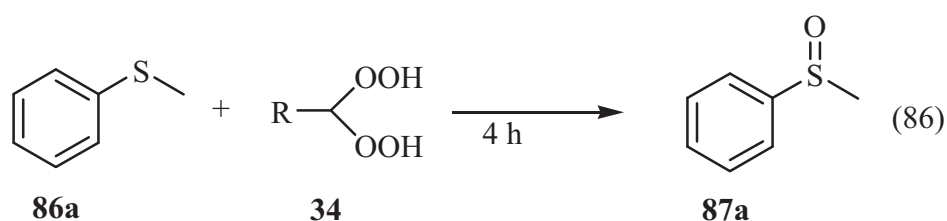
Insgesamt wurde gezeigt, daß die Verwendung von chiralen geminalen Dihydroperoxiden eine

geeignete Variante zur enantioselektiven Epoxidierung von Allylkohlen darstellt. Geminale Dihydroperoxide als Oxidationsmittel wurden erstmals zur Synthese von Epoxyalkohlen eingesetzt. Anders als mit der für diese Substratklasse bewährten Sharpless-Epoxidierung ist es mit dieser Methode auch möglich, tertiäre Allylkohole zu epoxidieren. Schließlich kann auf die zwischenzeitliche Isolierung des geminalen Dihydroperoxids verzichtet und ein Allylkohol quasi mit Wasserstoffperoxid als Oxidans enantioselektiv epoxidiert werden, wobei das als asymmetrischer Mediator eingesetzte Keton zu großen Teilen wiedergewonnen werden kann.



### 3.2.3 Weitere Sauerstoffübertragungen

Neben Epoxidierungen ist die Sulfidoxidation eine weitere bedeutende Sauerstoffübertragung, welche enantioselektiv durchgeführt werden kann. Hierbei wird ein organisches Sulfid zum Sulfoxid oxidiert. Als Nebenprodukt tritt häufig das überoxidierte Sulfon auf. Schon die racemische Sulfidoxidation hat in den meisten Fällen das Problem, daß deutliche Mengen Sulfon als Überoxidationsprodukt entstehen. Es war demzufolge überraschend, als in diesem Arbeitskreis<sup>[108]</sup> und parallel dazu von Venkateswarlu *et al.*<sup>[38]</sup> gefunden wurde, daß mit *gem*-Dihydroperoxiden als Oxidationsmittel die Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden glatt und ohne Überoxidation funktioniert (80).



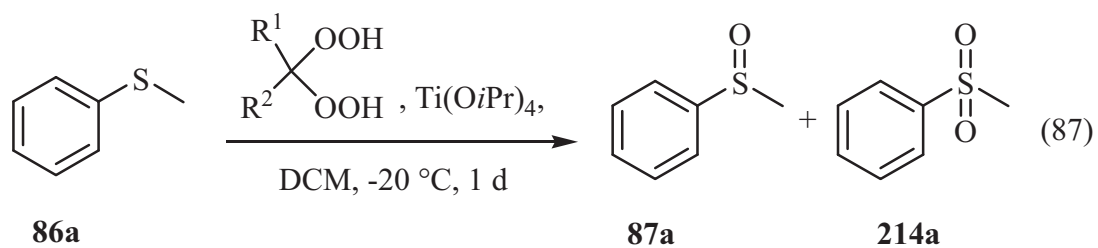
Diese Reaktion sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch mit den neu synthetisierten primären *gem*-Dihydroperoxiden getestet werden. Die Umsatzbestimmung erfolgte durch NMR. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst:

Tabelle 19: Oxidation (86) von Thioanisol **86a** mit primären Dihydroperoxiden

Oxidans	R	Umsatz
<b>34a</b>	Me	65%
<b>34d</b>	<i>i</i> Pr	76%
<b>34g</b>	<i>t</i> Bu	74%
<b>34h</b>	Cy	82%
<b>34j</b>	2-Naphth	71%

Wie man erkennen kann, reichen im Gegensatz zu den von Venkateswarlu *et al.* gefundenen Ergebnissen schon 0.5 Äquivalente des Dihydroperoxides aus, um einen relativ hohen Umsatz bei hoher Selektivität zum Sulfoxid zu erzielen. Diese Reaktion kann somit im Sinne der sogenannten *Green Chemistry* als erfolgreich gelten, da sie mit den minimal benötigten Äquivalenten an Oxidationsmittel auskommt.

Die Sauerstoffübertragung auf Sulfide sollte weiterhin stereoselektiv durchgeführt werden. Wie auch bei den Epoxidierungen wurden hierbei Standardreaktionsbedingungen festgelegt (87) und die verschiedenen zuvor hergestellten enantiomerenreinen geminalen Dihydroperoxide getestet, wobei die Ergebnisse durch chirale HPLC ermittelt wurden.



Die Reaktionsbedingungen wurden hierbei der Dissertation von Blumenthal<sup>[177]</sup> entnommen. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Reaktion (87) von Thioanisol **86a** mit verschiedenen Dihydroperoxiden. Da unter diesen Reaktionsbedingungen auch das Sulfon entsteht, wurde auch die Chemoselektivität bezüglich des Sulfoxids angegeben.

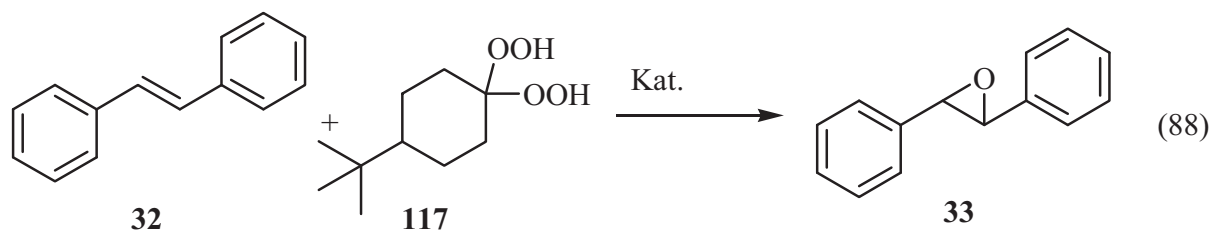
DHP	Umsatz (%)	ee (%)	Selektivität	bevorzugtes Enantiomer
 160	91	0	60	-
 161	82	0	65	-
 162	97	12	86	R
 163	48	2	92	R
 164	100	6	67	R

<p>165</p>	67	3	13	R
<p>57</p>	79	2	58	R
<p>166</p>	100	0	78	-
<p>167</p>	17	4	83	S
<p>168</p>	70	6	93	R
<p>169</p>	64	0	89	-
<p>183</p>	92	0	89	-
<p>184</p>	48	2	75	S
<p>185</p>	54	0	72	-

 186	63	3	76	R
 187	47	0	68	-
 189	72	27	83	R

Es wurde wie auch bei Dr. Blumenthal festgestellt, daß unter Titankatalyse in beträchtlichem Maße eine Überoxidation zum Sulfon stattfindet. Die angegebenen Selektivitäten beziehen sich hierauf. So gut wie alle geminalen Dihydroperoxide ergeben keinen oder nur einen sehr geringen Enantiomerenüberschuß. Eine interessante Ausnahme stellt hierbei das Hydroperoxid **189** dar, bei dem erstmals von einem merklichen *ee* gesprochen werden kann. Offensichtlich bildet es mit dem Titankatalysator einen Komplex, welcher rigide genug ist, das Sulfid enantioselektiv zu oxidieren. Im Falle der Epoxidierung von Allylkohlen ergeben sich mit **189** jedoch so gut wie kein Enantiomerenüberschuß, so daß man die Übergangszustände beider Reaktionen nicht vergleichen kann. Titantetraisopropoxid ist notwendig für die Reaktion, da in einem Versuch, Hydroperoxid **189** mit Thioanisol **86a** ohne Katalysator umzusetzen kein *ee* feststellbar war. Aufgrund zeitlicher Beschränkung wurden die Untersuchungen an dieser Stelle abgebrochen.

Eine weitere wichtige Reaktion ist die enantioselektive Epoxidierung von Alkenen ohne Hydroxygruppe in Allylstellung. Da diese mit Hydroperoxiden schwieriger zu realisieren ist, sollte zunächst ein geeigneter Katalysator gefunden werden. Als Substrat wurde hierbei Stilben **32** benutzt, das zunächst zur Ermittlung eines optimalen Umsatzes der Einfachheit halber nicht enantioselektiv mit 4-*t*-Butylcyclo-hexandihydroperoxid **117** bei Raumtemperatur umgesetzt werden sollte (88).



Die Ergebnisse wurden in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Epoxidierung (88) von Stilben durch DHP **117** mit verschiedenen Katalysatoren

Katalysator	Umsatz
Ti(OiPr) <sub>4</sub>	3%
VO(acac) <sub>2</sub>	27%
MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	17%
Co(acac) <sub>3</sub>	5%
Cu(acac) <sub>2</sub>	18%
FeSO <sub>4</sub>	10%
Fe(acac) <sub>3</sub>	15%
Mn(OAc) <sub>3</sub>	2%
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	<1%

Wie man erkennen kann, ist selbst bei Raumtemperatur der Umsatz nur gering bis nicht vorhanden. In einigen Fällen (FeSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O) traten außerdem sehr viele Nebenprodukte auf. Der Versuch der enantioselektiven Epoxidierung von unfunktionalisierten Alkenen wurde deswegen nicht weiter verfolgt.

### 3.3 *gem*-Dihydroperoxide als Baustein für die Synthese von 1,2,4,5-Tetroxanen

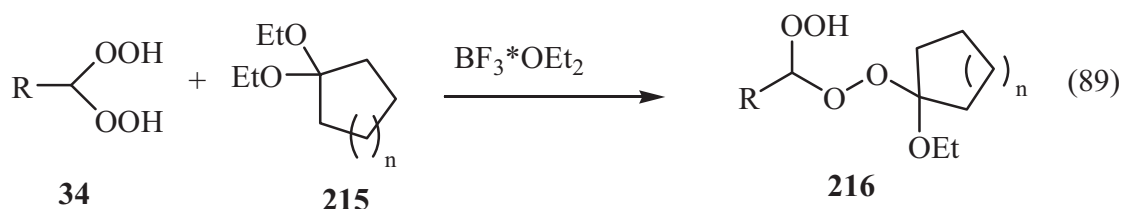
#### 3.3.1 Synthese von 1,2,4,5-Tetroxanen mit primären *gem*-DHP

Das folgende Unterkapitel besteht aus Auszügen der Diplomarbeit von Hecht, welche parallel zu dieser Dissertation unter meiner Zwischenbetreuung angefertigt wurde.<sup>[178]</sup> Die hier enthaltenen Ergebnisse wurden bereits publiziert.<sup>[179]</sup>

Geminale Dihydroperoxide stellen vielfach Ausgangsstoffe für 1,2,4,5-Tetroxane dar, welche in der letzten Dekade unter anderem große Aufmerksamkeit als antimalariaaktive Substanzen erreicht haben.<sup>[180]</sup> Die meisten der bekannten unsymmetrischen Tetroxane basieren auf aus Ketonen hergestellten Dihydroperoxiden, sie sind im Allgemeinen 3,3,6,6-tetrasubstituiert. Dies liegt auch daran, daß es vorher bis auf die Ozonolyse in Gegenwart von Wasserstoffperoxid keine verlässliche Methode gab, um primäre aliphatische geminale Dihydroperoxide darzustellen. Um die weitere Bedeutung der von uns entwickelten Synthese geminaler Dihydroperoxide zu demonstrieren, sollten die erhaltenen primären Dihydroperoxide zu 1,2,4,5-Tetroxanen umgesetzt werden.

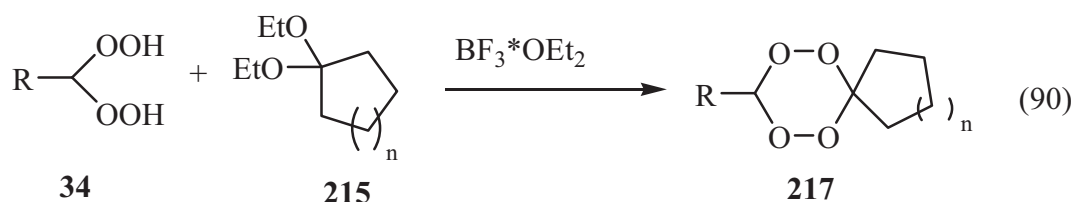
Dafür wurde zunächst eine Möglichkeit zur Darstellung der 1,2,4,5-Tetroxane gesucht. Es bot sich an, eine von Terent'ev etablierte Methode<sup>[132]</sup> der  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -katalysierten Kondensation von *gem*-DHP mit Acetalen als Ausgangspunkt zu nehmen.

Als Ketalkomponente wurden zunächst die entsprechenden Ketale von Cyclopentanon und Cyclohexanon verwendet. Bei der Reaktion nach den von Terent'ev beschriebenen Bedingungen wurden jedoch überraschenderweise zunächst keine Tetroxane **217**, sondern Gemische offenkettiger 1-Hydroperoxy-1'-alkoxyperoxide **216** erhalten (89).



Interessanterweise publizierten Terent'ev *et al.* kürzlich eine ähnliche Reaktion bei der iodkatalysierten Umsetzung von geminalen Dihydroperoxiden mit Ketalen.<sup>[181]</sup> Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnten schließlich doch noch 1,2,4,5-Tetroxane **217** erhalten werden. Es wurden hierbei 1 Äquivalent des Dihydroperoxids **34** in Dichlormethan zu 2 Äquivalenten des Ketals **215** in Dichlormethan gegeben. Nach zwei Minuten starken Rührens wurden dann

1.4 Äquivalente Bortrifluorid-Etherat zugesetzt. Die Reaktion war im Allgemeinen nach 16 Stunden beendet.



Die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Ausbeute und die peroxidischen  $^{13}\text{C}$ -Signale der 1,2,4,5-Tetroxane **217**

DHP	R	Ketal	n	Produkt (Ausbeute)	$^{13}\text{C}$ -Signale (ppm)
<b>34b</b>	Et	<b>215a</b>	1	<b>217a</b> (43%)	109.0 / 120.2
<b>34b</b>	Et	<b>215b</b>	2	<b>217b</b> (33%)	109.1 / 108.7
<b>34c</b>	<i>n</i> -Pr	<b>215a</b>	1	<b>217c</b> (36%)	108.4 / 120.3
<b>34c</b>	<i>n</i> -Pr	<b>215b</b>	2	<b>217d</b> (50%)	108.4 / 108.8
<b>34d</b>	<i>i</i> -Pr	<b>215a</b>	1	<b>217e</b> (15%)	111.2 / 120.2
<b>34d</b>	<i>i</i> -Pr	<b>215b</b>	2	<b>217f</b> (40%)	111.4 / 108.7

Die 1,2,4,5-Tetroxane **217** wurden in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten. Die Produkte wurden anhand ihrer charakteristischen Signale in den  $^{13}\text{C}$ -Spektren charakterisiert.<sup>[132]</sup> Wie man aus der Tabelle erkennen kann, ist eine Ableitung des Substitutionsmusters in 3- bzw. 6-Position anhand der Signale gut möglich. Es ist jedoch bei Tetroxanen allgemein schwierig zuzuordnen, ob bestimmte Reste in äquatorialer oder axialer Position stehen. Es gibt aufgrund der 4 Sauerstoffatome weniger Wasserstoff-Wechselwirkungen im Ring, welche im NMR zu beobachten wären. Die Eigenschaft, daß größere Substituenten bevorzugt in äquatorialer Position stehen, ist weniger ausgeprägt als in anderen Sechsringen,<sup>[182-184]</sup> die Ringinversion hat allerdings vergleichbare Energiebarrieren.<sup>[185]</sup>

Glücklicherweise konnte von Verbindung **217c** eine Röntgenstruktur erhalten werden (Abb. 4). Diese zeigt eindeutig die äquatoriale Position des Propylsubstituenten.

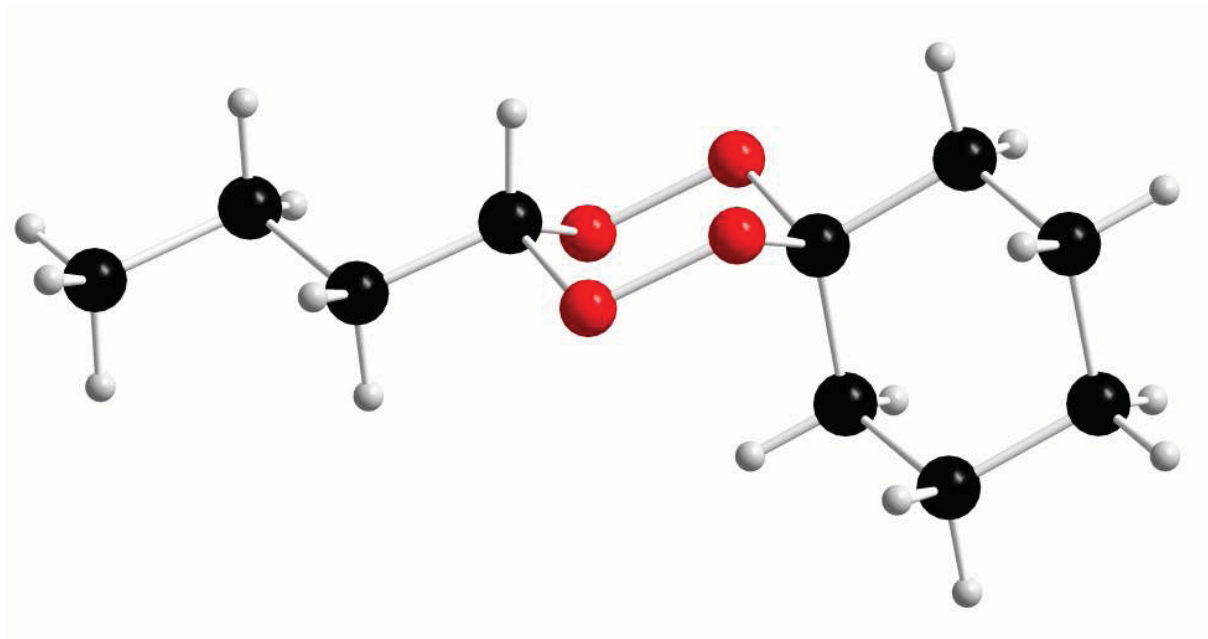


Abb. 4: Röntgenstrukturanalyse des 1,2,4,5-Tetroxans **217c**.

Hochauflöste Massenspektren sowie Elementaranalysen von 1,2,4,5-Tetroxanen sind generell schwierig zu erhalten. Die obige Kristallstruktur bestätigt hier noch einmal, daß es sich bei den erhaltenen Verbindungen auch tatsächlich um die angegebenen Tetroxane **217** handelt.

Die erhaltenen 1,2,4,5-Tetroxane **217** wurden auch auf Antimalariaaktivität untersucht. Es ergab sich bei allen Vertretern nur eine geringe Aktivität.

Deswegen wurden Strukturelemente von bereits bekannten aktiven Tetroxanen mit in die Untersuchung einbezogen. Durch Verwendung von Phenyl- bzw. Methyl- und Phenylsubstituenten in Tetroxanen wurden bereits antimalariaaktive Verbindungen erhalten.<sup>[36]</sup> Infolgedessen wurde nun versucht, Acetale **218**, die von Benzaldehyd bzw. Acetophenon abgeleitet sind, mit den von uns erhaltenen *gem*-Dihydroperoxiden **34** zu verknüpfen (91 und Tabelle 23).

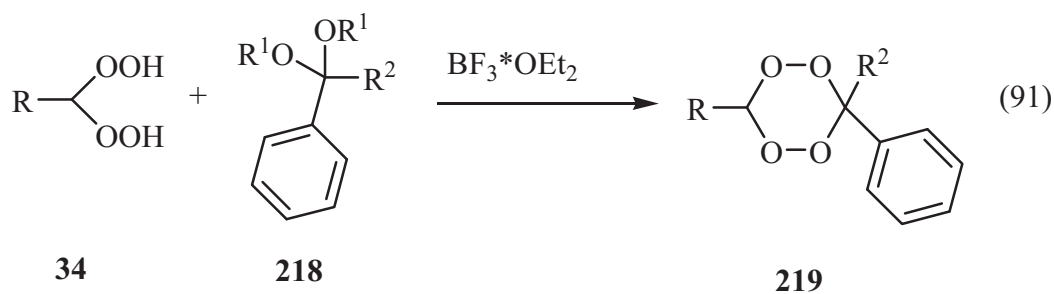


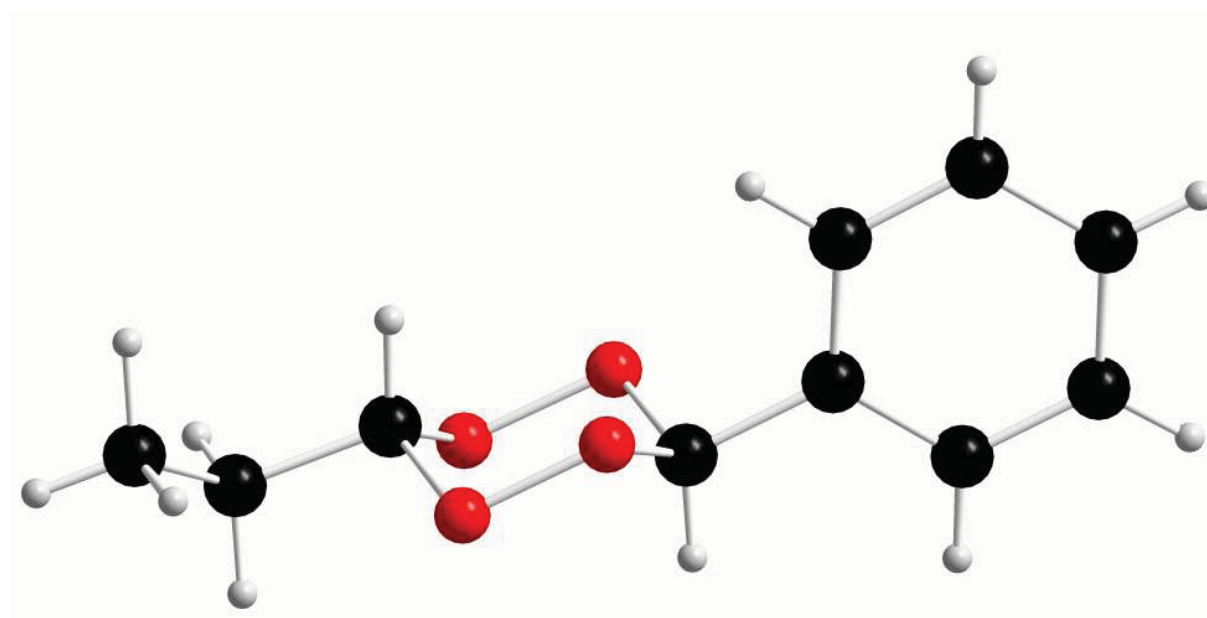


Tabelle 23: Ausbeuten und Aktivitätswerte der Tetroxane **219**

DHP	R	Ketal	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produkt (Ausbeute)	IC <sub>50</sub> P. falciparum K1 (µg/l)
<b>34b</b>	Et	<b>218a</b>	Et	H	<b>219a</b> (88%)	0.277
<b>34c</b>	<i>n</i> -Pr	<b>218a</b>	Et	H	<b>219b</b> (72%)	0.397
<b>34d</b>	<i>i</i> -Pr	<b>218a</b>	Et	H	<b>219c</b> (72%)	0.324
<b>34b</b>	Et	<b>218b</b>	Me	Me	<b>219d</b> (57%)	1.682
<b>34c</b>	<i>n</i> -Pr	<b>218b</b>	Me	Me	<b>219e</b> (54%)	0.475
<b>34d</b>	<i>i</i> -Pr	<b>218b</b>	Me	Me	<b>219f</b> (60%)	14.352

Die 1,2,4,5-Tetroxane **219** wurden in guten Ausbeuten erhalten. Die angegebenen IC<sub>50</sub>-Werte der *in vitro*-Testung wurden am Labor für Mikrobiologie, Parasitologie und Hygiene der Universität Antwerpen gemessen, als Referenz für Chloroquin ist 0.76 angegeben. Die erhaltenen Werte sind im Vergleich zu Chloroquin sehr gut, 1,2,4,5-Tetroxane **219a,b,c** und **e** weisen Werte auf, die deutlich unter der Referenz liegen. Bestes Ergebnis lieferte **219a** mit 0.277. Man erkennt hier, daß auch verhältnismäßig kleine Änderungen in der Struktur großen Einfluß auf die Antimalariaaktivität haben können.

Für alle erhaltenen 1,2,4,5-Tetroxane **219** können theoretisch zwei Diastereomere entstehen. Bei der Isolation wurden jedoch in allen Fällen nur eines gefunden. Auch hier wurden für zwei Vertreter, **219a** und **219f**, Kristallstrukturen erhalten (Abb. 5 und 6).

Abb. 5: Struktur von **219a**

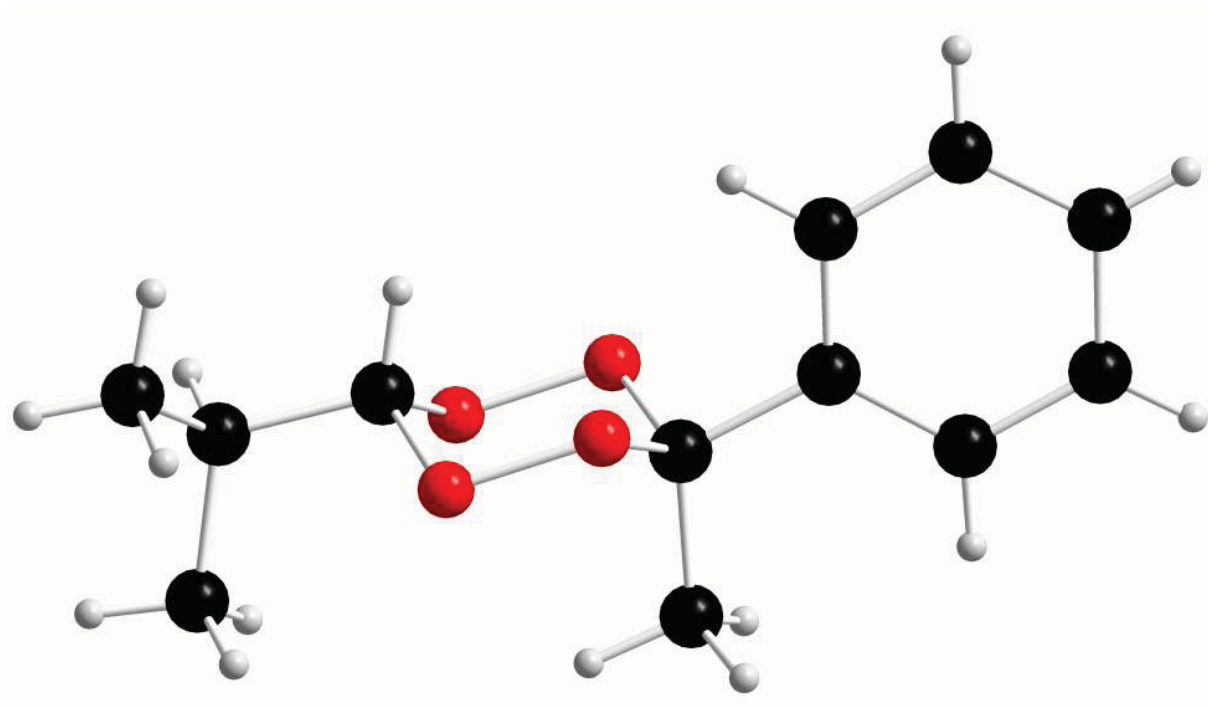


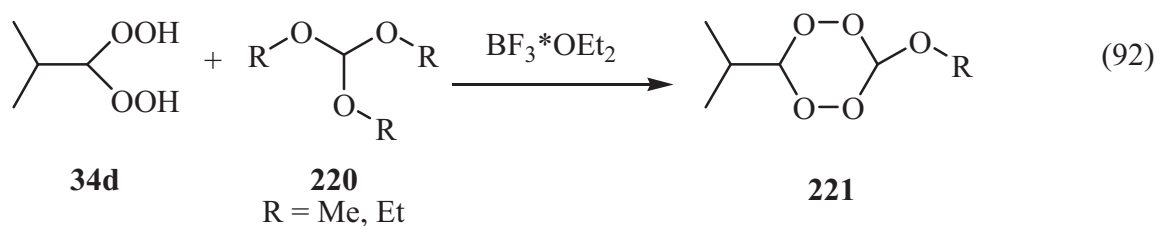
Abb. 6: Röntgenstruktur von **219f**

Diese zeigen eindeutig, daß die entsprechenden größeren Substituenten (Alkyl- und Phenylreste) äquatorial und somit *trans* zueinander stehen, während im Fall von **219f** die Methylgruppe axial steht.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, daß es gelungen ist, aus den neu hergestellten primären geminalen Dihydroperoxiden neue 1,2,4,5-Tetroxane zu erhalten. Deren Struktur wurde für einige Vertreter eindeutig durch Röntgenstrukturanalysen belegt. Einige dieser neuen Tetroxane weisen eine beachtliche Antimalariaaktivität auf.

## 3.3.2 Darstellung alkoxy-substituierter 1,2,4,5-Tetroxane

In der Diplomarbeit von Hecht<sup>[178]</sup> wurde noch ein weiteres interessantes Ergebnis erzielt. Bei der Umsetzung des geminalen Dihydroperoxids **34d** mit Methyl – und Ethylorthoformiat **220a** bzw. **220b** nach der oben beschriebenen Vorschrift wurden neuartige monoalkoxy-substituierte 1,2,4,5-Tetroxane **221** gebildet (92).



In beiden Fällen entstanden *cis*- bzw. *trans*-Isomeren Gemische. Die entsprechenden *trans*-Verbindungen stellten jeweils die Hauptprodukte dar. Die erhaltenen 1,2,4,5-Tetroxane **221** stellen die ersten bekannten unsymmetrischen alkoxy-substituierten Tetroxane dar. Bislang war nur das symmetrisch substituierte 3,6-Dimethoxy-1,2,4,5-tetroxan bekannt.<sup>[186, 187]</sup> Es wurde als *cis*- und *trans*-Mischung durch Ozonolyse von 1,2-Dimethoxyethen gewonnen. Diese Methode ist allerdings stark in der Variabilität eingeschränkt. Es sollte nun ermittelt werden, inwiefern sich die von uns gefundene Methode zur Darstellung verschiedener unsymmetrischer alkoxy-substituierter 1,2,4,5-Tetroxane eignet. Dazu wurden zunächst mehrere primäre *gem*-Dihydroperoxide mit Methyl- und Ethylorthoformiat **220** unter Katalyse von Bortrifluorid-Etherat umgesetzt (93 und Tabelle 24). Diese Untersuchungen wurden zum Teil in einem Forschungspraktikum durchgeführt.<sup>[188]</sup>

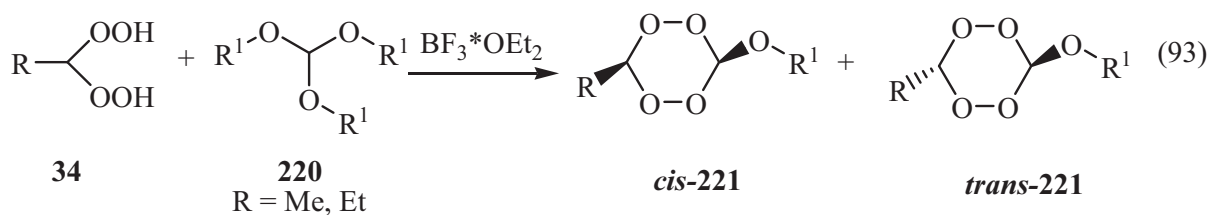


Tabelle 24: Synthese (93) von Alkoxytetroxanen **221** aus *gem*-DHP **34** und Orthoestern **220**

DHP	R	Orthoester	R <sup>1</sup>	<i>trans</i> - <b>221</b> (Ausbeute)
<b>34b</b>	Et	<b>220a</b>	Me	<b>221a</b> (24%)
<b>34c</b>	<i>n</i> -Pr	<b>220a</b>	Me	<b>221b</b> (26%)
<b>34d</b>	<i>i</i> -Pr	<b>220a</b>	Me	<b>221c</b> (32%)
<b>34g</b>	<i>t</i> -Bu	<b>220a</b>	Me	<b>221d</b> (20%)
<b>34i</b>	Ph	<b>220a</b>	Me	<b>221e</b> (17%)
<b>34j</b>	2-Naphthyl	<b>220a</b>	Me	<b>221f</b> (5%)
<b>34b</b>	Et	<b>220b</b>	Et	<b>221g</b> (47%)
<b>34c</b>	<i>n</i> -Pr	<b>220b</b>	Et	<b>221h</b> (49%)
<b>34d</b>	<i>i</i> -Pr	<b>220b</b>	Et	<b>221i</b> (59%)
<b>34g</b>	<i>t</i> -Bu	<b>220b</b>	Et	<b>221j</b> (9%)
<b>34i</b>	Ph	<b>220b</b>	Et	<b>221k</b> (55%)
<b>34j</b>	2-Naphthyl	<b>220b</b>	Et	<b>221l</b> (3%)

Die Tetroxane **221** wurden in moderaten Ausbeuten erhalten. In allen Fällen war das *trans*-Isomer das Hauptprodukt. Im Allgemeinen konnte aus dem Gemisch nur das *trans*-Produkt sauber abgetrennt werden, nur im Fall (**221i**) ließ sich auch das *cis*-Isomer isolieren. Für **221d-f** sowie **221j-l** wurde überhaupt kein *cis*-Produkt detektiert.

Die Stereochemie konnte durch Vergleiche der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von *cis*- und *trans*-Isomeren untereinander sowie verschiedener Tetroxane **221** miteinander ermittelt werden. Ein Beleg für die Zuordnung der Isomeren wurde erhalten, als es gelang, **221k** zu kristallisieren und eine Kristallstrukturanalyse zu erhalten (Abb. 7).

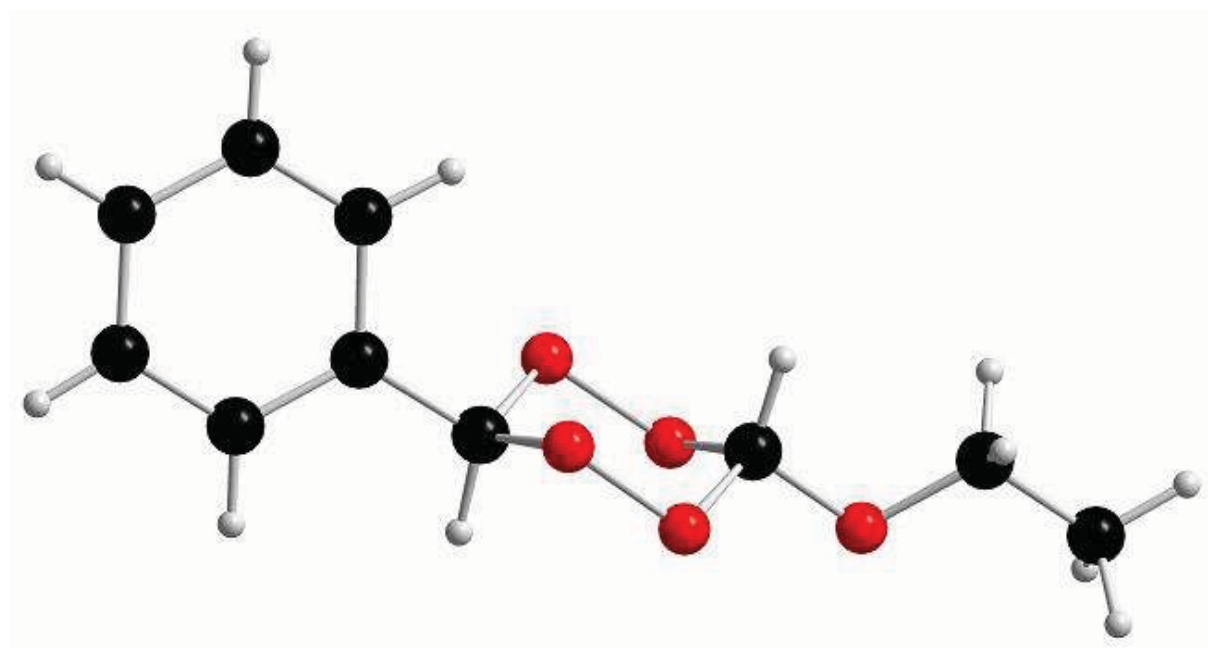
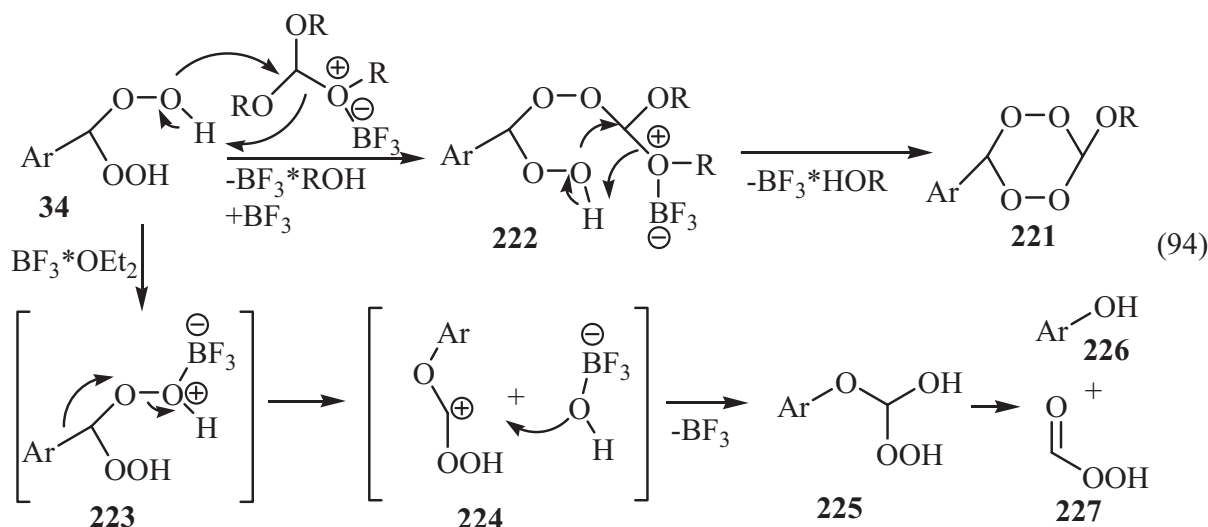


Abb. 7: Röntgenstruktur von **221k**

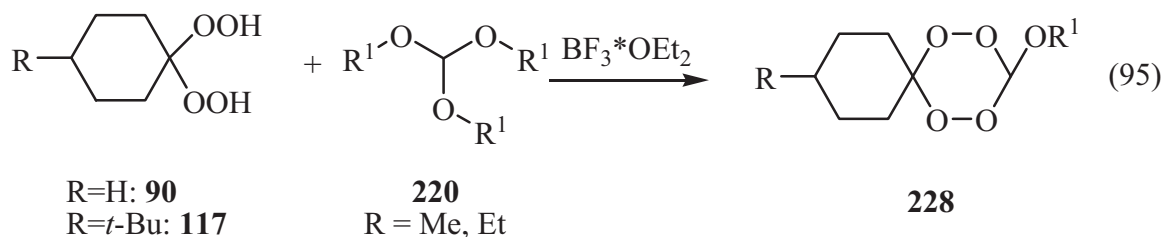
Die Ausbeuten für **221e**, **f**, **j** und **l** waren geringer als für die anderen Tetroxane **221**. Zumindest im Falle der Tetroxane mit aromatischen Substituenten liegt dies wahrscheinlich an Nebenreaktionen, die die Dihydroperoxide eingehen können (94).



Im Gegensatz zur gewünschten Reaktion, die über eine Aktivierung des Orthoesters zum offenen Peroxid **222** verläuft, wird hier zunächst das Dihydroperoxid **34** aktiviert, wodurch es in einer Hock-analogen Umlagerung über die Zwischenstufen **223** und **224** zur Bildung des Orthoameisensäurederivats **225** kommt, welches in Perameisensäure **227** und das Phenol **226** zerfällt. Diese Verbindungen (Phenol bzw.  $\beta$ -Naphthol) konnten in den entsprechenden Reaktionen als Nebenprodukte auch beobachtet werden.

Zum Teil, besonders bei den Reaktionen zu **221e**, **f**, **k** und **l** erwies es sich als hilfreich, die Reaktionszeiten auf ca. 10 min. zu verringern und die Menge an Katalysator zu senken. Dies erhöhte die Ausbeute stark, auch wenn der Umsatz noch nicht vollständig war.

Als nächstes wurden ebenfalls Dihydroperoxide, welche sich von Ketonen ableiten, zur Reaktion gebracht werden. Die Wahl fiel auf Cyclohexandihydroperoxid **90** und 4-*t*-Butylcyclohexandihydroperoxid **117**, da sie einfach herzustellen waren und das NMR-Spektrum nicht übermäßig verkomplizieren (95).



Die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

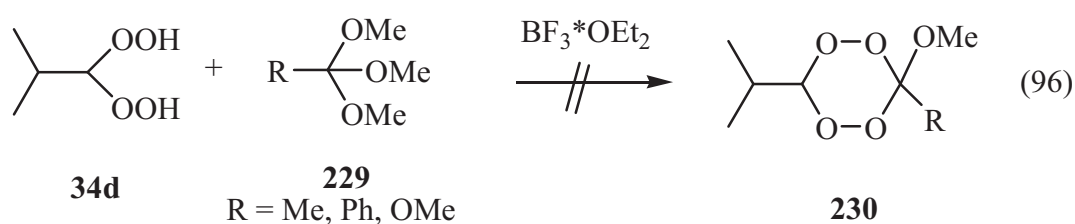
Tabelle 25: Reaktion (95) von Cyclohexandihydroperoxiden mit Orthoestern **220**

DHP	R	Orthoester	R <sup>1</sup>	<b>228</b> (Ausbeute)
<b>90</b>	H	<b>220a</b>	Me	<b>228a</b> (12%)
<b>90</b>	H	<b>220b</b>	Et	<b>228b</b> (32%)
<b>117</b>	<i>t</i> -Bu	<b>220a</b>	Me	<b>228c</b> (16%)
<b>117</b>	<i>t</i> -Bu	<b>220b</b>	Et	<b>228d</b> (32%)

Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurden nach 16 Stunden keine peroxidischen Produkte mehr gefunden. Eine grobe Bestimmung des Reaktionsverlaufs per DC ergab, daß sich schon in den ersten Minuten ein Großteil des Dihydroperoxids zum Tetroxan **228** umsetzt. Wie im Fall von **221e**, **f**, **k** und **l** wurden daraufhin die Reaktionszeiten auf 10 Minuten verkürzt, und die in Tabelle 31 angegebenen Ausbeuten erhalten. Bortrifluorid-Etherat ist eine starke Lewissäure, und 1,2,4,5-Tetroxane sind prinzipiell empfindlich gegen Lewissäuren. Diese Beobachtung zeigt, daß primäre Dihydroperoxide stabilere Tetroxane bilden, als die hier beschriebenen von Ketonen abgeleiteten Dihydroperoxide.

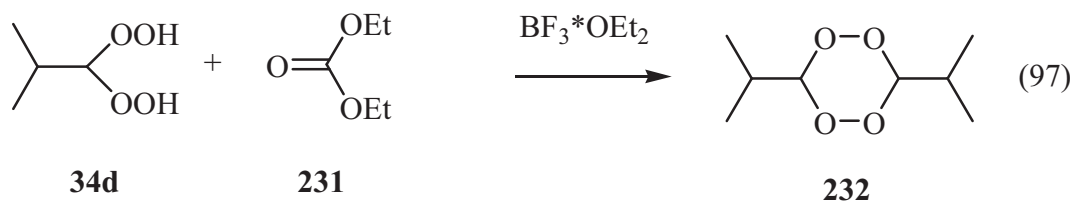
Die 1,2,4,5-Tetroxane **221** und **228** wurden ebenfalls auf potentiell antimalariaaktive Wirkung getestet. Leider zeigte keine der Verbindungen eine erhöhte Aktivität gegen Malaria.

Nach den Erfolgen in der Herstellung alkoxy-substituierter 1,2,4,5-Tetroxane sollte das Produktspektrum vergrößert werden, indem anstelle der Orthoformiate andere Komponenten eingesetzt wurden (90).



Bereits von Hecht<sup>[178]</sup> wurde versucht, Trimethylorthoacetat **229a** sowie -orthobenzoat **229b** mit *gem*-DHP **34d** umzusetzen. Außerdem wurde Tetramethylorthocarbonat mit **34d** zur Reaktion gebracht. In allen Fällen wurden jedoch keine peroxidischen Produkte festgestellt. Anscheinend zersetzen sich, falls sie sich überhaupt bilden, die Tetroxane **230** schneller, als sie sich bilden.

Ein weiterer Versuch mit Diethylcarbonat **231** ergab ein überraschendes Ergebnis (97).



Es wurde in 8%iger Ausbeute eine peroxidische Verbindung isoliert. Deren Röntgenkristallstrukturanalyse ergab, daß es sich hierbei um das symmetrische Tetroxan *trans*-**232** handelte (Abb. 8).

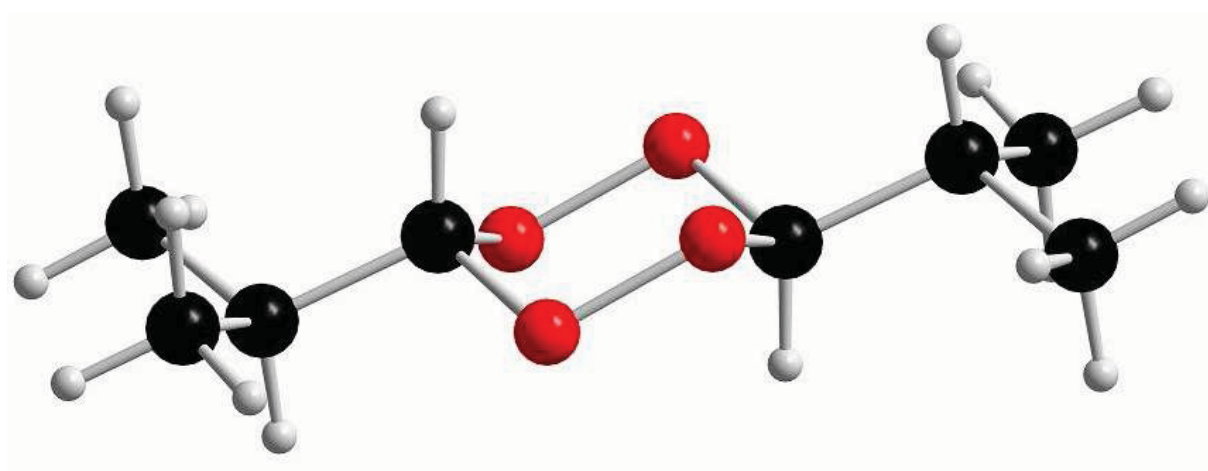
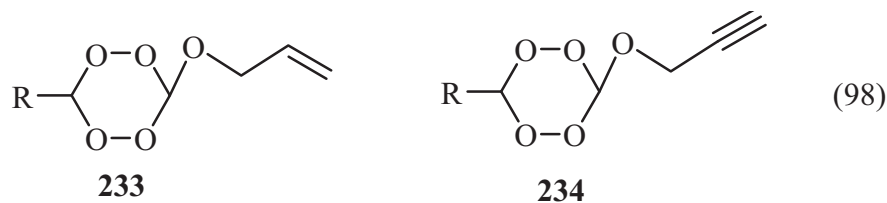


Abb. 8: Röntgenstruktur von *trans*-**232**

Eine weitere peroxidische Verbindung, die wahrscheinlich das *cis*-Isomere darstellt, konnte nicht rein, sondern nur im Gemisch mit *trans*-**232** erhalten werden. Anscheinend zersetzt sich das Dihydroperoxid **34d** unter Katalyse von Bortrifluorid-Etherat wieder zum Aldehyd und kann dann mit einem weiteren Äquivalent des Dihydroperoxids zum symmetrischen Tetroxan reagieren, oder das durch Bortrifluorid aktivierte DHP wird direkt von einem weiteren Dihydroperoxid angegriffen.

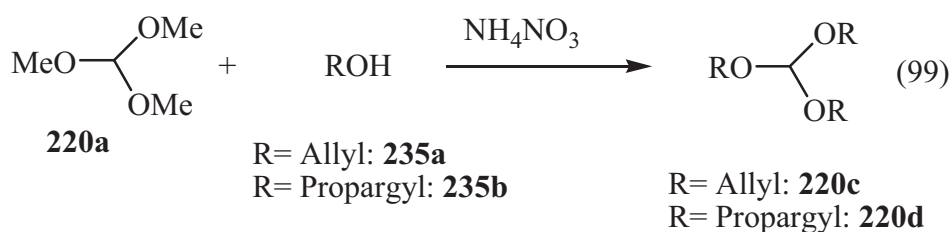
Es wurde weiterhin versucht, funktionalisierte Alkoxy substituenten in Tetroxane einzuführen. Diese sollten sich für spätere Bindungsknüpfungen mit anderen Molekülen eignen. Eine solche Verknüpfung könnte einen Zugang zu einer Vielzahl neuartiger Tetroxane eröffnen und somit Kandidaten für neue antimalariaaktiven Verbindungen liefern deren Wirkung zum Beispiel über verbesserte Bioverfügbarkeit oder einen synergetischen Effekt durch Kopplung mit anderen antimalariaaktiven Struktureinheiten verbessert wird.

Als Zielstrukturen sollten 1,2,4,5-Tetroxane aufgebaut werden, welche als Alkoxy substituent eine Allyl- bzw. Propargylgruppe tragen (98).



Solche Verbindungen lassen sich zum Beispiel durch Ozonolyse in Carboxylgruppen umwandeln und verestern (**233**) bzw. in einer kupferkatalysierten [2+3]-Cycloaddition zu einem 1,2,3-Triazol umsetzen (**234**).

Für diese Bausteine sollten zunächst die entsprechenden Orthoester **220c** und **d** hergestellt werden, was nach einer Literaturvorschrift<sup>[189]</sup> bzw. in Analogie dazu auch gelang (99).



Die Orthoester wurden in Ausbeuten von 58% (**220c**) und 22% (**220d**) dargestellt.

Bei der Umsetzung der Orthoester mit den Dihydroperoxiden **34d** und **g** sowie Bortrifluoridetherat (100) zeigte sich, daß die entstehenden 1,2,4,5-Tetroxane **235** ebenfalls instabil waren. Wiederum führte eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 6 h zum Erfolg. Die erhaltenen Produkte sind in Tabelle 26 beschrieben.

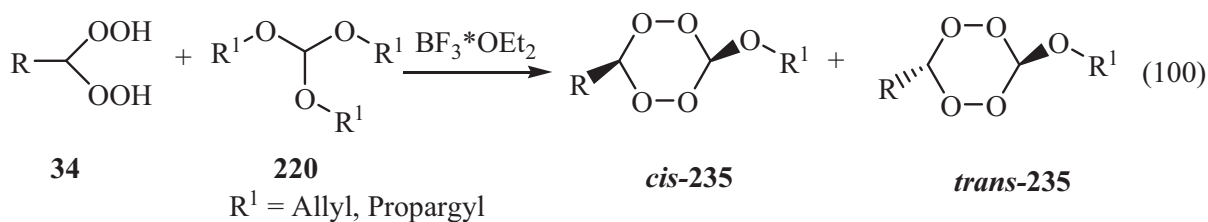


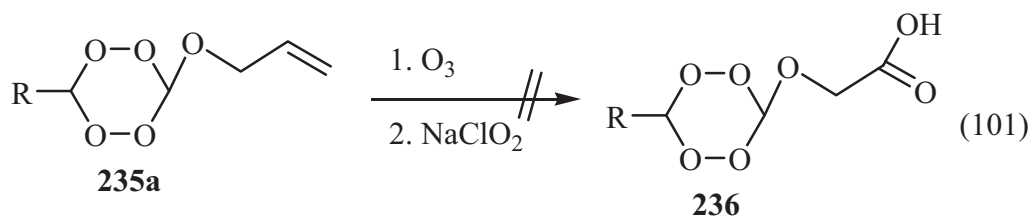
Tabelle 26: Synthese (100) funktionalisierter Alkoxytetroxane aus *gem*-DHP und Orthoestern **218c** und **d**

DHP	R	Orthoester	R <sup>1</sup>	235 (Ausbeute)
<b>34d</b>	i-Pr	<b>220c</b>	Allyl	<b>235a</b> (38%)
<b>34d</b>	i-Pr	<b>220d</b>	Propargyl	<b>235b</b> (33%)
<b>34g</b>	<i>t</i> -Bu	<b>220d</b>	Propargyl	<b>235c</b> (7%)

Es wurden laut NMR sowohl *cis*- als auch *trans*-Produkte gebildet, jedoch konnten nur die *trans*-Produkte in reiner Form isoliert werden.

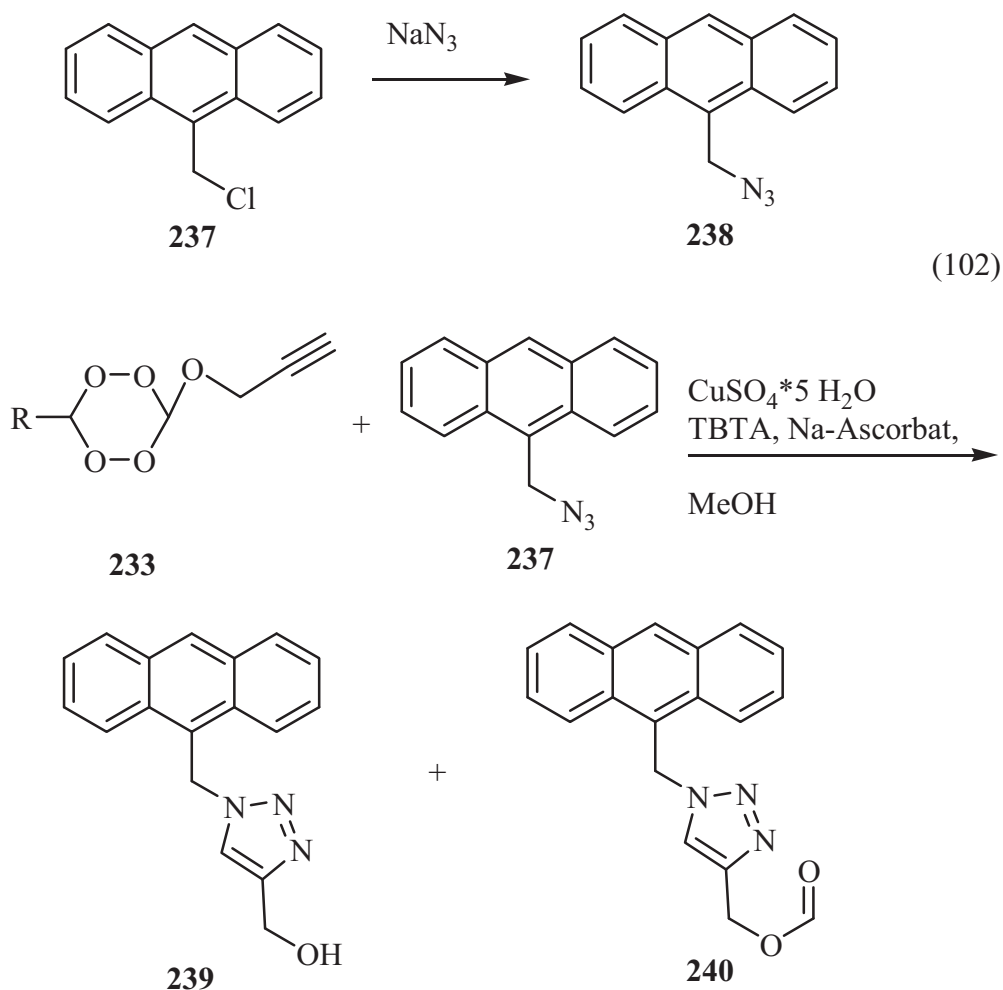


Das allyloxysubstituierte Tetroxan **235a** wurde einer Ozonolyse mit oxidativer Aufarbeitung unterworfen. Da diese in den meisten Fällen darin besteht, das Ozonolyseprodukt mit Wasserstoffperoxid zu erhitzen, wurde eine andere Lösung gesucht. Das Produkt der Ozonolyse wurde dazu mit Natriumchlorit gerührt<sup>[190]</sup> (101).



Bei der Reaktion entstand ein unidentifizierbares Produktgemisch, so daß weitere Umsetzungen mit diesem Tetroxan verworfen wurden.

Das propargyloxysubstituierte 1,2,4,5-Tetroxan **235b** wurde im folgenden mit 9-Anthracenylmethylazid **237** umgesetzt (102). Dieses konnte in einer literaturbekannten Vorschrift<sup>[191]</sup> aus dem Chlorid **236** quantitativ erhalten werden.

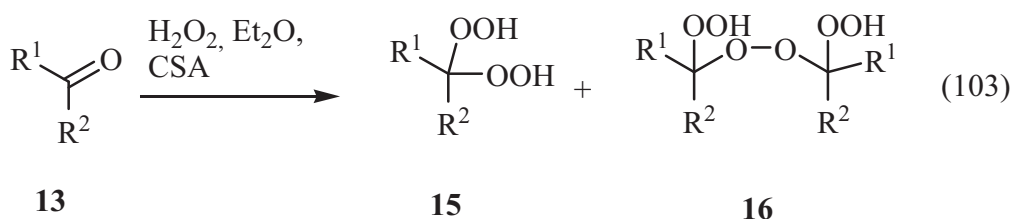


Zunächst wurde die Reaktion unter Katalyse von wasserfreiem Kupfersulfat, Natriumascorbat und TBTA in Methanol durchgeführt. Die Verfolgung der Reaktion mittels DC zeigte jedoch, daß auch nach mehreren Tagen beide Edukte noch vorhanden waren. Bei Zugabe von Kupfersulfat Pentahydrat setzte sich nach relativ kurzer Zeit alles Tetroxan **235b** um und es wurden zwei Produkte isoliert, die allerdings keine Tetroxanstruktur mehr enthielten. Es handelte sich hierbei um die Tetroxan-freien 1,2,3-Triazole **238** und **239**. Offensichtlich hat sich das Tetroxan entweder direkt nach oder schon vor der erwarteten Cycloaddition zu Propargylalkohol und Ameisensäurepropargylester zersetzt. Dies ist im Zusammenhang mit einem Reduktionsmittel wie den intermediär entstehenden  $\text{Cu}^+$ -Ionen nicht verwunderlich. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, warum bei Verwendung von wasserfreiem Kupfersulfat die Zersetzungsreaktion nicht eintrat. Auch der Versuch, analog einer anderen Vorschrift<sup>[192]</sup> Kupfer(I)bromid und Ultraschall als Reaktionsbedingungen zu verwenden, führte nur zur Zersetzung des Tetroxans.

## 4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurden die Herstellung und Reaktionen von geminalen Dihydroperoxiden erforscht. Dabei kamen die dargestellten Dihydroperoxide sowohl als Sauerstofftransferreagenz, insbesondere zur enantioselektiven Oxidation, als auch als Baustein zur Synthese von 1,2,4,5-Tetroxanen zum Einsatz.

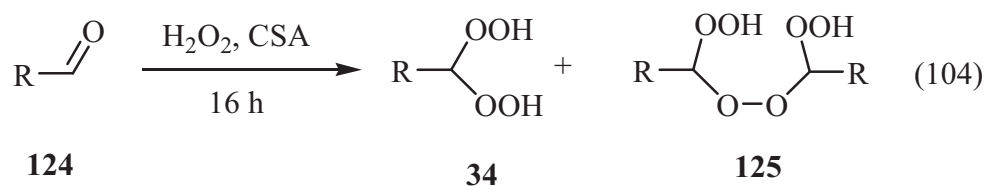
Für die Synthese von geminalen Dihydroperoxiden **15** wurde eine in diesem Arbeitskreis gefundene Methode der Darstellung untersucht (103).



Durch Reaktion von Carbonylverbindungen **13** mit 70%igem Wasserstoffperoxid unter Katalyse von Camphersulfonsäure konnte eine Vielzahl an geminalen Dihydroperoxiden **15** dargestellt werden. Dabei wurden sowohl bekannte Dihydroperoxide, zum Teil in besseren Ausbeuten als zuvor beschrieben, als auch bisher literaturunbekannte Dihydroperoxide dargestellt. Als Nebenprodukte wurden in den meisten Fällen die Bis(hydroperoxy)peroxide **16** erhalten.

Bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde gefunden, daß bestimmte *gem*-DHPs **15** durch eine leicht veränderte Vorschrift in besseren Ausbeuten darstellbar sind. Im Zuge dieser Ergebnisse konnten Bedingungen ermittelt werden, um die sonst nur als Nebenprodukte erhaltenen bisher weitgehend unbekannten Bis(hydroperoxy)peroxide **16** vorrangig darzustellen. Diese sind unter anderem für die Synthese von unsymmetrischen 1,2,4,5,7,8-Hexaoxanonanen von Bedeutung.

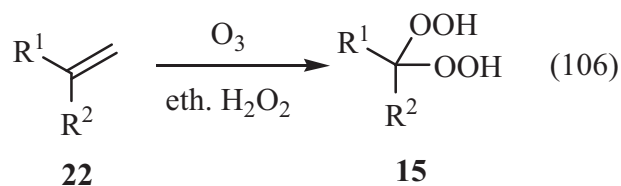
Weiterhin wurden sogenannte primäre aliphatische geminale Dihydroperoxide **34** erstmals direkt aus Aldehyden **124** erhalten und charakterisiert (104).



Die hier untersuchte Reaktion stellt ein bedeutendes Werkzeug dar, um diese vorher wenig erforschten Dihydroperoxide zu synthetisieren.

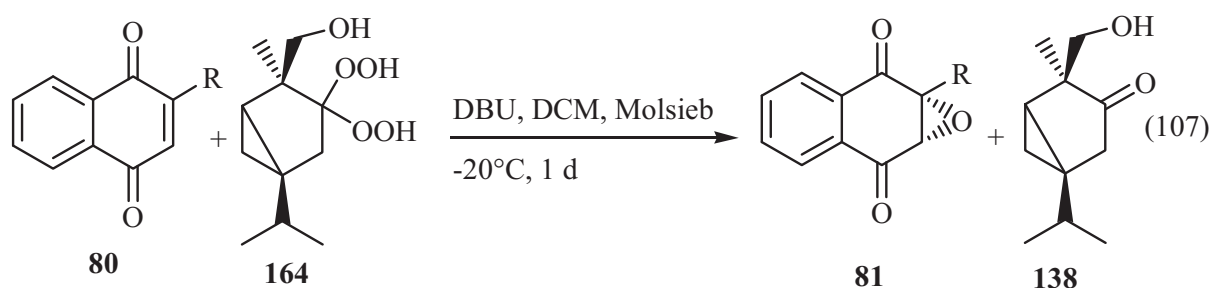
Mit Hilfe der hier untersuchten Reaktion wurde ebenfalls eine große Anzahl enantiomerenreiner *gem*-DHPs erstmals dargestellt. Enantiomerenreine Dihydroperoxide wurden bisher nur am Rande und in geringer Anzahl in der Literatur beschrieben.

Eine bisher nur wenig beschriebene Methode zur Darstellung geminaler Dihydroperoxide **15**, die Ozonolyse von Alkenen **22** in Gegenwart etherischer Wasserstoffperoxidlösung, wurde gleichfalls dazu genutzt, um eine Reihe bisher unbekannter DHPs darzustellen (106).



Die Methode ist besonders dazu geeignet, um mit geringem Aufwand enantiomerenreine Dihydroperoxide **15** aus Terpenen darzustellen, welche mit anderen Methoden, wenn überhaupt, nur mit deutlich höherem Aufwand erhalten erhältlich sind.

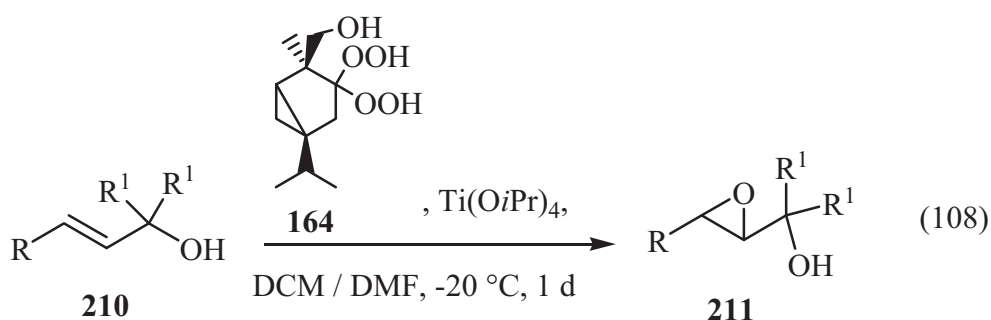
Die mit beiden Methoden dargestellten Dihydroperoxide **15** wurden dazu genutzt, um enantioselektiv Sauerstoff zu übertragen. Dies gelang zunächst in einer Weitz-Scheffer-ähnlichen Reaktion zur Epoxidierung von Vitamin K<sub>3</sub> und analogen 3-substituierten 1,4-Naphthochinonen **80** (107).



Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde Hydroxymethylthujandihydroperoxid **164** unter den dargestellten DHPs als das geeignetste befunden, um die oben genannten Naphthochinone enantioselektiv zu epoxidieren. Mit den optimierten Bedingungen gelang es, eine Reihe von Epoxynaphthochinonen **81** in guten bis sehr guten Ausbeuten und Enantiomenüberschüssen bis zu 82% darzustellen. Die erzielten *ee*'s gehören zu den höchsten, die für diese Substratklasse bisher beschrieben wurden. Es wurde gezeigt, daß das zur Darstellung der Dihydroperoxide eingesetzte Keton größtenteils wiedergewinnbar ist, womit prinzipiell auch die Möglichkeit des Recyclings gegeben und das chirale Keton als eine Art Mediator anzusehen ist. Es ist ebenfalls möglich, die Darstellung des DHPs und die Epoxidierung ohne zwischenzeitliche säulenchromatographische Aufreinigung des Dihydroperoxids durchzufüh-

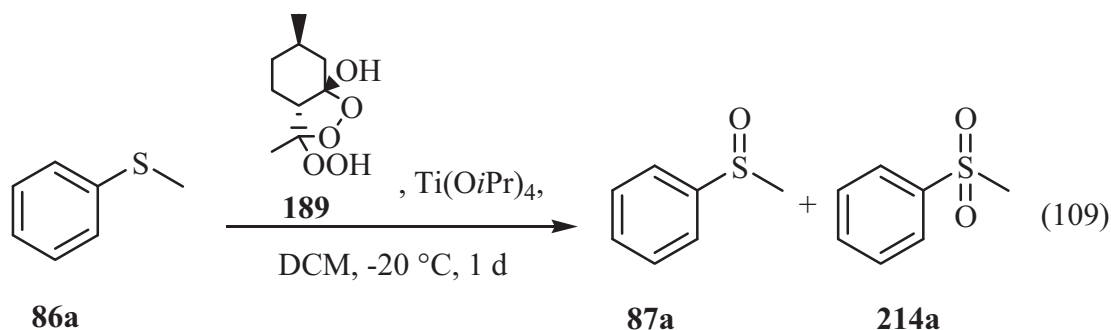
ren. Damit wird die hier entwickelte Methode der enantioselektiven Epoxidierung noch attraktiver.

Es wurde eine neue Methode zur enantioselektiven Epoxidierung von Allylalkoholen **210** gefunden und etabliert. Im Gegensatz zur bekannten Sharpless-Epoxidierung konnten hiermit erstmals auch tertiäre Allylalkohole mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 52% umgesetzt werden (108). Die hier beschriebenen tertiären Allylalkohole konnten zuvor überhaupt noch nicht enantioselektiv epoxidiert werden.



Die Variesierung der Reaktionsbedingungen ergab, daß für primäre und tertiäre Allylalkohole **210** leicht unterschiedliche Parameter optimal sind. Interessanterweise war das beste gefundene geminale Dihydroperoxid für die Epoxidierung von Allylalkoholen **210** ebenfalls Thujanderivat **164**. Auch hier eröffnete sich die Möglichkeit des Recyclings sowie der Darstellung des Dihydroperoxids/Epoxidierung ohne zwischenzeitliche Reinigung des DHP.

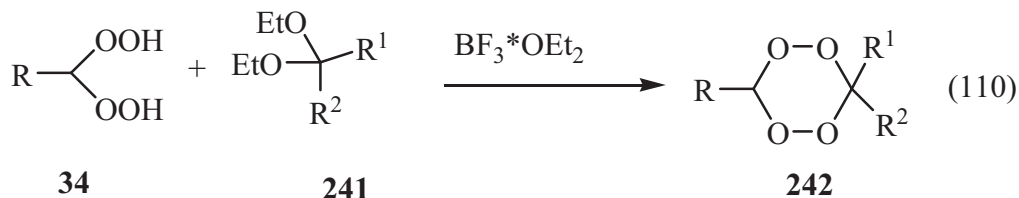
Die enantioselektive Oxidation von Sulfiden **86** zu Sulfoxiden **87** gelang mit chiralen Dihydroperoxiden nur mit geringen *ee*'s. Es wurde jedoch eine peroxidische Verbindung gefunden, welche titankatalysiert deutliche Enantiomerenüberschüsse (27%) bei der Sulfidoxidation liefert (109).



Hierbei entsteht allerdings zusätzlich immer auch noch das Sulfon **214** als Überoxidationsprodukt. Setzt man Sulfide mit geminalen Dihydroperoxiden ohne Katalysator um, entstehen selektiv Sulfoxide **87** wobei selbst mit nur einem Oxidationsäquivalent (halbes Äquivalent des geminalen Dihydroperoxids) hohe Umsätze erzielt wurden. Auf diese Art verlief die Re-

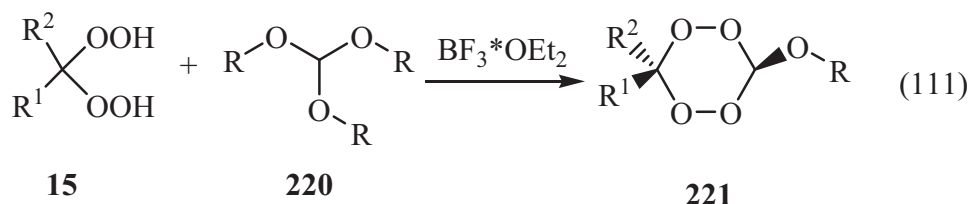
aktion allerdings nicht enantioselektiv.

Die primären geminalen Dihydroperoxide **34** wurden für die Synthese von 1,2,4,5-Tetroxanen **241** eingesetzt.<sup>[178]</sup>



Hierbei mußte eine bekannte Methode zur Darstellung von Tetroxanen so abgewandelt werden, daß sie auch für den Einsatz primärer aliphatischer geminaler Dihydroperoxide **34** als Edukte geeignet ist. Mit dieser Methode war es möglich, verschiedene 1,2,4,5-Tetroxane **242** herzustellen. Bei der Untersuchung auf Antimalariawirksamkeit wurde für einige der Substanzen eine deutliche Steigerung der Aktivität im Vergleich zu Chloroquin ermittelt. Desweiteren konnten insbesondere durch mehrere Röntgenstrukturbestimmungen wichtige, eindeutige Aussagen über Konformation und Konfiguration dieser Tetroxane getroffen werden.

Ein besonders interessantes Ergebnis ergab sich durch die Umsetzung geminaler Dihydroperoxide **15** mit Orthoformiaten **220**. Es wurden hiermit erstmals unsymmetrische alkoxy-substituierte 1,2,4,5-Tetroxane **221** erhalten.



Die bei dieser Reaktion entstehenden Tetroxane **221** liegen meist als *cis/trans*-Gemische vor, wobei das *trans*-Produkt dominiert. Die Struktur dieser neuartigen Tetroxane **221** konnte ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Es wurde eine große Anzahl von alkoxy-substituierten 1,2,4,5-Tetroxanen **221** sowohl aus primären als auch aus von Ketonen abgeleiteten geminalen Dihydroperoxiden dargestellt.

Insgesamt konnte der Kenntnisstand auf dem Gebiet der Synthese und der Reaktion von geminalen Dihydroperoxiden, welche bis vor wenigen Jahren noch „exotische“ Verbindungen waren, die unter vielen Chemikern wegen ihrer potentiellen Explosivität kaum beachtet wurden, deutlich erweitert werden.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

#### 5.1.1 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen *Acros*, *Aldrich* und *Merck* bezogen. Falls nicht anders angegeben, wurden sie ohne weitere Reinigung verwendet. Lösungsmittel wurden nicht weiter gereinigt.

Das ätherische Öl von *Thuja occidentalis* wurde von der Firma *Baccararose* gekauft.

Für Reaktionen unter Ausschluss von Wasser wurden die Lösungsmittel wie folgt getrocknet: Diethylether und THF wurden mehrmals von Natrium abdestilliert und unter Argon aufbewahrt (Diethylether) oder vor Gebrauch abdestilliert (THF). Ethylacetat wurde über 3 Å Molsieb getrocknet. Dichlormethan wurde mit Calciumhydrid getrocknet, abdestilliert und über Molsieb (4 Å) gelagert.

Als Schutzgas diente Argon 4.8 (*Messer-Griesheim*). Es wurde eine Wechselhahnanlage mit einer Vakuumpumpe (*Vacuubrand*, ca. 22 mbar) verwendet. Für Reaktionen unter Ausschluss von Sauerstoff/Wasser wurden die Reaktionsapparaturen mit einer Heißluftpistole unter Vakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit Argon belüftet.

#### 5.1.2 Chromatographie

Dünnschichtchromatogramme wurden auf Kieselgel-60-Aluminiumplatten mit UV-Fluoreszenzindikator F<sub>254</sub> der Firma *Merck* durchgeführt. Die Detektion erfolgte durch UV-Absorption sowie die Reagenzien:

Generell zum Anfärben: 5%ige Molybdatophosphorsäure in Ethanol und

Sprühreagenz für Peroxide: 1.5 g N,N', Dimethyl-4-phenylendiammoniumdichlorid in 128 mL Methanol, 25 mL H<sub>2</sub>O und 1 mL Eisessig.

Säulenchromatographie: Als stationäre Phase diente Kieselgel-60 (40 - 63 µm) der Firma *Merck*.

#### 5.1.3 Analysegeräte

Kernresonanzspektroskopie: Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern *AMX 300*, *DPX 300*, *Avance 400* und *Avance III 500* der Firma *Bruker* gemessen. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden bei 300, 400 oder 500 MHz und <sup>13</sup>C-Spektren bei 75, 100 oder 125 MHz aufgenommen. Als interner Standard diente im allgemeinen das Lösungsmittel. Die

chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm und die Kopplungskonstanten  $J$  in Hz angegeben. Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale wurde anhand der zugehörigen DEPT-Spektren getroffen. Die Interpretation der NMR-Spektren basierte zum Teil auf  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY- sowie  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY- und HMBC-Experimenten. Zur Beschreibung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale dienen folgende Abkürzungen: s - Singulett, d - Dublett, t - Triplett, q - Quadruplett, m - Multiplett, br - breites Signal. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

Elementaranalyse: Die Elementaranalysen wurden mit einem *Leco CHNS 932*-Analysator durchgeführt.

Massenspektroskopie: Die hochaufgelösten EI-Massenspektren (EI-HRMS-Spektren) wurden mit einem Gerät der Firma *Varian (MAT 711)* bei 70 eV aufgenommen, die hochaufgelösten ESI-Massenspektren (ESI-HRMS-Spektren) an einem ESI-MS-Gerät LTQ-FT-ICR-MS von der Firma *Thermo Finnigan (HU-Berlin)* gemessen.

HPLC: Für die analytische HPL-Chromatographie wurden die folgenden Geräte unter den angeführten Bedingungen eingesetzt. HPLC-Anlage *Waters 2695 Alliance*, Photodiode-Array-Detektor *996 (Waters)*, ESI-MS-Detektor *ZQ 2000 (Waters)*, RP-18-5 $\mu\text{m}$  Säule (2.1 x 150 mm, *XTerra*), mobile Phase: Wasser : Acetonitril (0 : 100 bis 50 : 50), Fluss : 0.2 mL/min. Die HPLC-Lösungsmittel wurden von Firma *Baker* bezogen.

UPLC: UPLC-HRMS-Spektren wurden mit einer *Acquity UPLC/MS*-Anlage der Firma *Waters* gemessen. Diese bestand aus einem Binary Solvent Manager, Sample Manager, Column Manager, PDA e $\lambda$  Detector, und einem LCT Premier XE Massenspektrometer. Als Laufmittel diente Acetonitril/Wasser, als Säule wurde eine *Acquity BEH C18*-Säule (1.7  $\mu\text{m}$  Partikel, 2.1x50 mm) verwendet.

CD-Spektren: Die CD-Spektren wurden mit einem *Jasco 705* Spektrometer bei 250-500 nm in Isooctan gemessen.

GC-MS: Die GC-MS-Analysen wurden mit einem *GCD 1800A*-System der Firma HP durchgeführt. Die verwendete Säule ist eine *HP5MS* (Durchmesser 0.25 mm, Länge 30 m). Als Trägergas wurde Wasserstoff mit einer Flussgeschwindigkeit von ca. 1 l/h verwendet.

Drehwerte: Drehwerte wurden an einem *241 Polarimeter* der Firma Perkin-Elmer gemessen. Die Messungen erfolgten bei einer Wellenlänge von 589 bzw. 486 nm (100 x 3.5mm Küvette). Die Konzentration  $c$  ist in g / 100 mL Lösung angegeben.

Schmelzpunkte: Die nicht korrigierten Schmelzpunkte wurden mit einem *Boetius*-Heiztischmikroskop der Firma *WAGEMA* gemessen.

Röntgenstrukturanalyse: Die Bestimmung der Kristallstrukturen wurde an einem *IPDS*- bzw. *STADI-4* - Diffraktometer der Firma *STOE & Cie* durchgeführt. Die zugehörigen Daten fin-



den sich im Anhang.

Chirale HPLC: Die HPLC mit chiralem Trägermaterial wurde mit einem Hochdruckgradientensystem 322 (*Kontron*), UV-Detektor DAD K-2800 (*Knauer*), Chiraler Detektor *IBZ Meßtechnik*, Injektionsventil 7125 (10 µL, *Rheodyne*) sowie als mobiler Phase *n*-Hexan:*i*-Propanol durchgeführt. Als Säulen wurden verwendet: CHIRALCEL OD (250 mm), CHIRALCEL OB (50 mm), CHIRALCEL OJ (250 mm), CHIRALPAK AS (250 mm), CHIRALPAK AD (250 mm) sowie Whelk O1 (250 mm).

Aufgrund der Instabilität vieler peroxidischer Verbindungen konnten Elementaranalysen nur selten erfolgreich durchgeführt werden. Gerade bei 1,2,4,5-Tetroxanen war es ebenfalls sehr schwer, hochaufgelöste Massenspektren zu erhalten. In diesen Fällen wurde besonders die NMR-Spektroskopie zur Strukturbestimmung herangezogen.

#### 5.1.4 Handhabung von Peroxiden

Relevante Hinweise zur Handhabung sind:

- (i) Verunreinigungen durch starke Säuren, Metalle und Metallsalze, sowie peroxidierbare Lösungsmittel (insbesondere Ether) sollten vermieden werden.
- (ii) Wenn möglich sollte bei Raumtemperatur oder darunter, sowie mit dem kleinstmöglichen Ansatz gearbeitet werden.
- (iii) Feste Peroxide sollten nicht starken mechanischen Beanspruchungen und hohen Temperaturen ausgesetzt werden.
- (iv) Insbesondere sollte auf die Benutzung von Schutzschilden und geeigneter Schutzkleidung geachtet werden.

### 5.2 Versuchsvorschriften

#### AAV 1: Darstellung von *gem*-Dihydroperoxiden aus Ketonen

Das entsprechende Keton (10 mmol) wurde in 2 mL Diethylether gelöst und im Eisbad gekühlt. Danach wurden 2 mL (ca. 4 Äq.) 70%ige Wasserstoffperoxidlösung und ca. 25 mg d-(+)-Camphersulfonsäure Monohydrat hinzugegeben. Bei Reaktionszeiten weniger als 16 h wurde das Eisbad nach 10 Minuten entfernt, bei längeren Reaktionszeiten wurde die Reaktionsmischung über Nacht auftauen gelassen. Zum Beenden der Reaktion wurde mit 30 mL Wasser verdünnt. Die Lösung wurde mit 3x je 20 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 20 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt. In einigen Fällen wurde zur Reinigung die DCVC<sup>[193]</sup> (5 cm Höhe, 1 cm Durchmesser, Kiesegel 60, 15-40

$\mu\text{m}$ , Fraktionen à 20 mL, Cyclohexan (40 mL), dann 6 Fraktionen pro Fraktion 5% mehr Ethylacetat, Ethylacetat (40 mL)) benutzt.

### **AAV 2: Darstellung von Bis(Hydroperoxy)peroxiden**

Wie **AAV 1**, allerdings wurde das Reaktionsgefäß unverschlossen gelassen, die Reaktionszeit betrug 3 d. Aufarbeitung erfolgte ebenfalls wie **AAV 1**.

#### **Cyclohexandihydroperoxid **90**<sup>[25]</sup>**

Nach **AAV 1** wurden bei 30 min Reaktionszeit 980 mg Cyclohexanon **102** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über DCVC wurden 1.281 g (8.65 mmol, 87%) **90** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.23$  (CyH/EtOAc, 65:35).

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}, 300 \text{ MHz}): \delta[\text{ppm}] = 9.05 \text{ (s, 2H, -OOH)}, 1.72\text{-}1.68 \text{ (m, 4H, CH}_2\text{)}, 1.54\text{-}1.38 \text{ (m, 6H, CH}_2\text{)}.$

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}, 75 \text{ MHz}): \delta[\text{ppm}] = 110.0 \text{ (C(OOH)}_2\text{)}, 30.3 \text{ (CH}_2\text{)}, 26.0 \text{ (CH}_2\text{)}, 23.2 \text{ (CH}_2\text{)}.$

#### **Bis(1-hydroperoxycyclohexyl)peroxid **103**<sup>[25]</sup>**

Nach **AAV 2** wurden 980 mg Cyclohexanon **102** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über DCVC wurden 1.259 g (4.80 mmol, 96%) **103** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.56$  (CyH/EtOAc, 65:35).

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}, 300 \text{ MHz}): \delta[\text{ppm}] = 9.54 \text{ (s, 2H, -OOH)}, 1.83\text{-}1.77 \text{ (m, 8H, CH}_2\text{)}, 1.58\text{-}1.51 \text{ (m, 8H, CH}_2\text{)}, 1.48\text{-}1.40 \text{ (m, 4H, CH}_2\text{)}.$

$^{13}\text{C-NMR}(\text{Benzol-d}_6, 75 \text{ MHz}): \delta[\text{ppm}] = 111.1 \text{ (C(OOH)}_2\text{)}, 30.1 \text{ (CH}_2\text{)}, 25.5 \text{ (CH}_2\text{)}, 22.7 \text{ (CH}_2\text{)}.$

#### **Bis(1-hydroperoxycyclopentyl)peroxid **110**<sup>[25]</sup>**

Nach **AAV 2** wurden 840 mg Cyclopentanon **106** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über DCVC wurden 970 mg (4.15 mmol, 83%) **110** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.54$  (CyH/EtOAc, 65:35).

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}, 300 \text{ MHz}): \delta[\text{ppm}] = 10.00 \text{ (s, 2H, -OOH)}, 1.99\text{-}1.88 \text{ (m, 8H, CH}_2\text{)}, 1.75\text{-}1.66 \text{ (m, 8H, CH}_2\text{)}.$

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 122.5 (\underline{\text{C}}(\text{OOH})_2)$ , 33.3 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 24.5( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ).

### **Bis(1-hydroperoxycycloheptyl)peroxid 111<sup>[25]</sup>**

Nach **AAV 2** wurden 1.122 g Cycloheptanon **107** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über DCVC wurden 1.442 g (5.00 mmol, 100%) **111** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.62$  (CyH/EtOAc, 65:35).

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.70$  (s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 1.98-1.91 (m, 8H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 1.62-1.55 (m, 16H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 116.3 (\underline{\text{C}}(\text{OOH})_2)$ , 33.4 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 30.0( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 23.1( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ).

### **Bis(2-hydroperoxy-2-hexyl)peroxid 112**

Nach **AAV 2** wurden 1.000 g 2-Hexanon **108** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über DCVC wurden 958 mg (3.60 mmol, 72%) **112** als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.62$  (CyH/EtOAc, 65:35).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_6^- [\text{M} - \text{H}^+]$ : 265.1651

gef: 265.1535

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.62$  (s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 1.72-1.52 (m, 4H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 1.42-1.29 (m, 14H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2 + \underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 0.93-0.91 (m, 6H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 125 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 112.5 (\underline{\text{C}}(\text{OOH})_2)$ , 33.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 26.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 23.5 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 18.6 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 14.2 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

### **Bis(1-hydroperoxy-1-phenylethyl)peroxid 113**

Nach **AAV 2** wurden 1.200 g Acetophenon **109** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über DCVC wurden 77 mg (0.25 mmol, 5%) **112** als farbloses Öl erhalten, welches im Tiefkühlschrank kristallisiert. Es handelt sich hier vermutlich um ein 1:1.4 Diastereomengemisch

$R_f = 0.49$  (CyH/EtOAc, 65:35).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_6^- [\text{M} - \text{H}^+]$ : 305.1031

gef: 305.1081

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 10.05$  (s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 7.58-7.34 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 1.76 und 1.68 (je s, 6H,  $\text{CH}_3$  (2 Diastereomerenpeaks)).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 125 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 140.0$  und  $139.8$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.5 und 129.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.2 und 129.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.9 und 126.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 111.45 und 111.36 ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 24.0 und 23.9( $\text{CH}_3$ ).

### **1-Phenylethan-1,1-dihydroperoxid **114****<sup>[27]</sup>

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.200 g Acetophenon **109** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über DCVC wurden 1.070 g (6.30 mmol, 63%) **114** als weißer Feststoff erhalten, welcher sich langsam bräunlich färbte.

$R_f = 0.25$  (CyH/EtOAc, 65:35).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.43$  (s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 7.47-7.45 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.40-7.32 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 1.59 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 125 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 140.5$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 111.0 ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 23.5( $\text{CH}_3$ ).

### **Hexan-2,2-dihydroperoxid **115****<sup>[30]</sup>

Nach **AAV 1** wurden bei 1 h Reaktionszeit 1.000 g 2-Hexanon **108** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über DCVC wurden 1.364 g (9.10 mmol, 91%) **115** als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.38$  (CyH/EtOAc, 6:4).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.23$  (s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 1.64-1.59 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37-1.22 (m, 7H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$ ), 0.90 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 125 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 113.0$  ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 33.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.3 ( $\text{CH}_2$ ), 23.1 ( $\text{CH}_2$ ), 18.0 ( $\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ).

### **Cycloheptandihydroperoxid **116****<sup>[25]</sup>

Nach **AAV 1** wurden bei 30 min Reaktionszeit 1.122 g Cycloheptanon **107** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über DCVC wurden 1.510 g (9.31 mmol, 93%) **116** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.25$  (CyH/EtOAc, 65:35).

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- $\text{d}_6$ , 400 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.60$  (br s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 2.06-2.03 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.56-1.46 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.39-1.31 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- $\text{d}_6$ , 100 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 116.0$  ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 33.0 ( $\text{CH}_2$ ), 30.2( $\text{CH}_2$ ),

23.0(CH<sub>2</sub>).

#### **4-*t*-Butylcycloheptandihydroperoxid 117<sup>[27]</sup>**

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.542 g 4-*t*-Butylcyclohexanon umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 8:2) wurden 1.628 g (7.98 mmol, 80%) **117** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.15$  (CyH/EtOAc, 8:2).

<sup>1</sup>H-NMR(Benzol-d<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.71 (br s, 2H, -OOH), 2.44-2.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.21 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 0.85-0.72 (m, 10H, CH<sub>3</sub> + CH).

<sup>13</sup>C-NMR(Benzol-d<sub>6</sub>, 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 110.8 (C(OOH)<sub>2</sub>), 47.5 (CH), 32.2 (C<sub>q</sub>), 30.1(CH<sub>2</sub>), 27.6(CH<sub>3</sub>), 23.7(CH<sub>2</sub>).

#### **1-(4-Chlorphenyl)ethan-1,1-dihydroperoxid 118<sup>[28]</sup>**

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.540 g *p*-Chloracetophenon umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g, CyH/EtOAc, 65:35) wurden 880 mg (4.30 mmol, 43%) **118** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.27$  (CyH/EtOAc, 65:35).

<sup>1</sup>H-NMR(Benzol-d<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.64 (s, 2H, -OOH), 7.24-7.20 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.08-7.04 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 1.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR(Benzol-d<sub>6</sub>, 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 137.3 (C<sub>ar</sub>), 134.8 (C<sub>ar</sub>), 128.8 (CH<sub>ar</sub>), 127.8 (CH<sub>ar</sub>), 111.2 (C(OOH)<sub>2</sub>), 23.0(CH<sub>3</sub>).

#### **1-Cyclohexylethan-1,1-dihydroperoxid 119**

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.261 g Acetylcyclohexan umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 1:1) wurden 1.360 g (7.71 mmol, 77%) **119** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.69$  (CyH/EtOAc, 1:1).

Schmelzpunkt: 75-76 °C

HRMS(ESI): berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> [M – H<sup>+</sup>]: 175.0976

gef: 175.0970

<sup>1</sup>H-NMR(Benzol-d<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.80 (br s, 2H, -OOH), 2.29-2.19 (m, 1H, CH), 1.78-1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.21 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.17-0.94 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR(Benzol- $d_6$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 114.2$  ( $\underline{\text{C}}(\text{OOH})_2$ ), 40.5 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 27.8 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 26.34 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 26.28 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 14.6 ( $\underline{\text{CH}}_3$ ).

### 5-Phenylpentan-2,2-dihydroperoxid **120**

Nach **AAV 1** wurden bei 1 h Reaktionszeit 1.621 g 5-Phenyl-2-pentanone umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über DCVC wurden 1.902 g (8.95 mmol, 90%) **120** als gelbliches Öl erhalten.

$R_f = 0.36$  (CyH/EtOAc, 6:4).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4^- [\text{M} - \text{H}^+]$ : 211.0970  
gef: 211.0991

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.32$  (s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 7.34-7.18 (m, 5H,  $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 2.67-2.62 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}}_2$ ), 1.74-1.66 (m, 4H,  $\underline{\text{CH}}_2$ ), 1.32 (s, 3H,  $\underline{\text{CH}}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 125 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 143.2$  ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 129.3 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 129.2 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 126.7 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 111.6 ( $\underline{\text{C}}(\text{OOH})_2$ ), 36.3 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 33.5 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 26.5 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 18.3 ( $\underline{\text{CH}}_3$ ).

### 1-(4-Nitrophenyl)ethan-1,1-dihydroperoxid **121**<sup>[28]</sup>

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.651 g *p*-Nitroacetophenon umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g, DCM/MeOH, 98:2-95:5) wurden 1.233 g (5.73 mmol, 57%) **121** als gelblicher Feststoff erhalten.

$R_f = 0.23$  (DCM/MeOH, 98:2).

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.67$  (s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 8.22-8.19 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 7.69-7.66 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 1.61 (s, 3H,  $\underline{\text{CH}}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 125 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 148.8$  ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 147.3 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 128.3 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 124.2 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 110.6 ( $\underline{\text{C}}(\text{OOH})_2$ ), 23.2 ( $\underline{\text{CH}}_3$ ).

### 4-Phenylcyclohexan-1,1-dihydroperoxid **122**<sup>[194]</sup>

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.742 g 4-Phenyl-cyclohexanon umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 7:3) wurden 2.080 g (9.27 mmol, 93%) **122** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.33$  (CyH/EtOAc, 7:3).

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.66$  (br s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 7.37-7.20 (m, 5H,  $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 2.67-

2.57 (m, 1H,  $\underline{\text{CH}}$ ), 2.50-2.40 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}_2}$ ), 1.93-1.62 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}_2}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 145.8$  ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 128.4 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 126.8 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 126.3 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 110.8 ( $\underline{\text{C}}(\text{OOH})_2$ ), 43.5 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 30.0 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 29.9 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 29.6 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ).

### Adamantan-2,2-dihydroperoxid **123**<sup>[27]</sup>

Nach **AAV 1** wurden bei 1 h Reaktionszeit 1.502 g Adamantanon umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 7:3) wurden 1.700 g (8.50 mmol, 85%) **123** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.67$  (CyH/EtOAc, 7:3).

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 8.90$  (s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 2.25-2.20 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}}$ ), 1.95-1.89 (m, 4H,  $\underline{\text{CH}_2}$ ), 1.83-1.79 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}_2}$ ), 1.71-1.63 (m, 6H,  $\underline{\text{CH}} + \underline{\text{CH}_2}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 111.9$  ( $\underline{\text{C}}(\text{OOH})_2$ ), 37.7 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 34.3 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 32.0 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 28.1 ( $\underline{\text{CH}}$ ).

### Ethan-1,1-dihydroperoxid **34a**<sup>[43]</sup>

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 440 mg Acetaldehyd **124a** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 65:35) wurden 320 mg (3.40 mmol, 34%) **34a** als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.29$  (CyH/EtOAc, 65:35).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.92$  (s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 5.44 (q, 1H,  $J = 5.4$  Hz,  $\underline{\text{CH}}(\text{OOH})_2$ ), 1.39 (d, 3H,  $J = 5.4$  Hz,  $\underline{\text{CH}_3}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 107.8$  ( $\underline{\text{CH}}(\text{OOH})_2$ ), 14.5 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ).

### Bis(1-hydroperoxyethyl)peroxid **125a**

farbloses Öl (76 mg, 0.49 mmol, 10%); 1:1 Diastereomerengemisch.

$R_f = 0.45$  (CyH/EtOAc, 65:35).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}^+$  [ $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ]: 172.0816

gef: 172.0814

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.72$  (s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 5.47-5.40 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}}(\text{OOH})_2$ ), 1.47-1.44 (m, 6H,  $\underline{\text{CH}_3}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 106.6$  und  $106.5$  ( $\underline{\text{CH}}(\text{OOH})_2$ ), 14.7 und 14.6 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ).

**Propan-1,1-dihydroperoxid 34b**<sup>[43]</sup>

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 581 mg Propionaldehyd **124b** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 65:35) wurden 455 mg (4.21 mmol, 42%) **34b** als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.35$  (CyH / EtOAc, 65:35).

HRMS(ESI): berechnet für  $C_3H_8O_4Cl^-$  [ $M + Cl^-$ ]: 143.0117

gef: 143.0117

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 9.85 (s, 2H,  $-OOH$ ), 5.21 (t, 1H,  $J = 6.0$  Hz,  $CH(OOH)_2$ ), 1.75 (dq, 2H,  $J_1 = 6.0$ ,  $J_2 = 7.5$  Hz,  $CH_2$ ), 1.00 (t, 3H,  $J = 7.5$  Hz,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 112.2 ( $CH(OOH)_2$ ), 22.0 ( $CH_2$ ), 9.0 ( $CH_3$ ).

**Butan-1,1-dihydroperoxid 34c:**

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 721 mg Butyraldehyd **124c** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 65:35) wurden 765 mg (6.26 mmol, 63%) **34c** als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.33$  (CyH/EtOAc, 65:35).

HRMS(ESI): berechnet für  $C_4H_{10}O_4Cl^-$  [ $M + Cl^-$ ]: 157.0273

gef: 157.0267

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 9.84 (s, 2H,  $-OOH$ ), 5.30 (t, 1H,  $J = 6.1$  Hz,  $CH(OOH)_2$ ), 1.71 (dd, 2H,  $J_1 = 6.3$  Hz,  $J_2 = 15.2$  Hz,  $CH_2$ ), 1.48 (dd, 2H,  $J_1 = 7.5$  Hz,  $J_2 = 15.2$  Hz,  $CH_2$ ), 0.95 (t, 3H,  $J = 7.4$  Hz,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 111.1 ( $CH(OOH)_2$ ), 30.5 ( $CH_2$ ), 18.0 ( $CH_2$ ), 13.7 ( $CH_3$ ).

**Bis(1-hydroperoxybutyl)peroxid 125c**

farbloses Öl (51 mg, 0.24 mmol, 5%), 1:1 Diastereomerengemisch.

$R_f = 0.46$  (CyH/EtOAc, 65:35).

HRMS(ESI): berechnet für  $C_8H_{18}O_8Na^+$  [ $M + Na^+$ ]: 233.0996

gef: 233.0997



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.69$  (s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 5.24-5.29 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{OOH})_2$ ), 1.73-1.82 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52 (dd, 4H,  $J_1 = 7.6$  Hz,  $J_2 = 15.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 0.98 (t, 6H,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 109.8$  ( $\text{CH}(\text{OOH})_2$ ), 30.4 und 30.3 ( $\text{CH}_2$ ), 18.1 ( $\text{CH}_2$ ), 13.7 ( $\text{CH}_3$ ).

### 2-Methylpropan-1,1-dihydroperoxid **34d**

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 721 mg Isobutyraldehyd **124d** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 65:35) wurden 784 mg (4.42 mmol, 64%) **34d** als weißer, wachsähnlicher Feststoff erhalten.

$R_f = 0.33$  (CyH/EtOAc, 65:35).

Schmelzpunkt: 20-22 °C

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}^-$  [ $\text{M} + \text{Cl}^-$ ]: 157.0273

gef: 157.0271

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 8.92$  (s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 4.99(d, 1H,  $J = 7.9$  Hz,  $\text{CH}(\text{OOH})_2$ ), 2.05-2.17 (m, 1H,  $\text{CH}$ ), 1.03 (d, 6H,  $J = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 115.5$  ( $\text{CH}(\text{OOH})_2$ ), 28.5 ( $\text{CH}$ ), 18.2 ( $\text{CH}_3$ ).

### Bis(1-hydroperoxy-2-methyl-propyl)peroxid **125d**

farbloses Öl (50 mg, 0.24 mmol, 5%), 1:1 Diastereomerengemisch.

$R_f = 0.46$  (CyH/EtOAc, 65:35).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Na}^+$  [ $\text{M} + \text{Na}^+$ ]: 233.0996

gef: 233.0995

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.81$  (s, 2H,  $-\text{OOH}$ ), 4.89 (dd, 2H,  $J_1 = 5.1$  Hz,  $J_2 = 8.6$  Hz,  $\text{CH}(\text{OOH})_2$ ), 2.12-2.25 (m, 2H,  $\text{CH}$ ), 1.07 (d, 12H,  $J = 6.8\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 114.4$  und 114.3 ( $\text{CH}(\text{OOH})_2$ ), 28.3 und 28.2 ( $\text{CH}$ ), 18.6 und 18.5 ( $\text{CH}_3$ ).

### Hexan-1,1-dihydroperoxid **34e**

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.000 g Hexanal **124e** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 8:2 und DCM/MeOH, 99:1) wurden

658 mg (4.38 mmol, 44%) **34e** als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.14$  (CyH/EtOAc, 8:2).

HRMS(ESI): berechnet für  $C_6H_{14}O_4Cl^-$  [ $M + Cl^-$ ]: 185.0586

gef: 185.0586

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 9.82 (s, 2H,  $-OOH$ ), 5.27 (t, 1H,  $J = 6.0$  Hz,  $CH(OOH)_2$ ), 1.71 (dt, 2H,  $J_1 = 9.0$  Hz,  $J_2 = 6.3$  Hz,  $CH_2$ ), 1.47-1.38 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.33-1.24 (m, 4H,  $CH_2$ ), 0.87 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 111.3 ( $CH(OOH)_2$ ), 31.3 ( $CH_2$ ), 28.4 ( $CH_2$ ), 24.3 ( $CH_2$ ), 22.3 ( $CH_2$ ), 13.8 ( $CH_3$ ).

### Octan-1,1-dihydroperoxid **34f**

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.282 g Octanal **124f** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 8:2) wurden 591 mg (3.32 mmol, 33%) **34f** als farbloses Öl erhalten, welches im Tiefkühlschrank erstarrt.

$R_f = 0.24$  (CyH/EtOAc, 8:2).

HRMS(ESI): berechnet für  $C_8H_{18}O_4Cl^-$  [ $M + Cl^-$ ]: 213.0899

gef: 213.0892

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 9.73 (s, 2H,  $-OOH$ ), 5.28 (t, 1H,  $J = 6.0$  Hz,  $CH(OOH)_2$ ), 1.72 (dt, 2H,  $J_1 = 9.0$  Hz,  $J_2 = 6.0$  Hz,  $CH_2$ ), 1.49-1.38 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.31-1.22 (m, 8H,  $CH_2$ ), 0.87 (t, 3H,  $J = 6.6$  Hz,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 111.3 ( $CH(OOH)_2$ ), 31.7 ( $CH_2$ ), 29.2 ( $CH_2$ ), 29.0 ( $CH_2$ ), 28.5 ( $CH_2$ ), 24.6 ( $CH_2$ ), 22.6 ( $CH_2$ ), 14.0 ( $CH_2$ ).

### 2,2-Dimethylpropan-1,1-dihydroperoxid **34g**

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 861 mg Pivalinaldehyd **124g** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 8:2) wurden 785 mg (5.76 mmol, 58%) **34g** als weißer, zerfließender Feststoff erhalten.

$R_f = 0.26$  (CyH/EtOAc, 8:2).

$^1H$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 7.51 (br s, 2H,  $-OOH$ ), 5.10 (s, 1H,  $CH(OOH)_2$ ), 0.95 (s, 9H,  $CH_3$ ).

HRMS(ESI): berechnet für  $C_5H_{12}O_4Cl^-$  [ $M + Cl^-$ ]: 171.0430  
gef: 171.0424

$^{13}C$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 117.1 ( $\underline{CH(OOH)_2}$ ), 35.6 ( $\underline{C_q}$ ), 25.7 ( $\underline{CH_3}$ ).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 9.80 (br s, 2H,  $-\underline{OOH}$ ), 5.14 (s, 1H,  $\underline{CH(OOH)_2}$ ), 0.98 (s, 9H,  $\underline{CH_3}$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 117.1 ( $\underline{CH(OOH)_2}$ ), 35.6 ( $\underline{C_q}$ ), 25.5 ( $\underline{CH_3}$ ).

### Cyclohexylmethandihydroperoxid **34h**

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.122 g Cyclohexancarbaldehyd **124h** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, DCM/MeOH, 100:0 – 99:1) wurden 716 mg (4.41 mmol, 44%) **34h** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f$  = 0.19 (DCM/MeOH, 99:1).

Schmelzpunkt: 80-84°C.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz): 9.50 (s, 2H,  $-\underline{OOH}$ ), 5.03 (d, 1H,  $J$  = 7.5 Hz,  $\underline{CH(OOH)_2}$ ), 1.89-1.64 (m, 6H), 1.32-1.06 (m, 5H).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz): 114.4 ( $\underline{CH(OOH)_2}$ ), 37.5 ( $\underline{CH}$ ), 28.3 ( $\underline{CH_2}$ ), 26.0 ( $\underline{CH_2}$ ), 25.4 ( $\underline{CH_2}$ ).

### Phenylmethyl-1,1-dihydroperoxid **34i**<sup>[27]</sup>:

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.061 g Benzaldehyd **124i** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 65:35) wurden 1.201 g (7.69 mmol, 77%) **34i** als gelbliches Öl erhalten.

$R_f$  = 0.30 (CyH/EtOAc, 65:35).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 9.68 (s, 2H,  $-\underline{OOH}$ ), 7.46-7.42 (m, 2H,  $\underline{CH_{ar}}$ ), 7.40-7.35 (m, 3H,  $\underline{CH_{ar}}$ ), 6.32 (s, 1H,  $\underline{CH(OOH)_2}$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 132.4 ( $\underline{C_{ar}}$ ), 129.7 ( $\underline{CH_{ar}}$ ), 128.4 ( $\underline{CH_{ar}}$ ), 127.0 ( $\underline{CH_{ar}}$ ), 109.9 ( $\underline{CH(OOH)_2}$ ).

### 2-Naphthylmethyl-1,1-dihydroperoxid **34j**:

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.560 g 2-Naphthaldehyd **124j** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, DCM/MeOH, 99:1) wurden 1.323 g (6.42 mmol, 64%) **34j** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.29$  (DCM/MeOH, 99:1).

Schmelzpunkt: 124-125°C.

HRMS(ESI): berechnet für  $C_{11}H_9O_4^- [M - H^+]$ : 205.0506  
gef: 205.0531

$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 10.13 (s, 2H, -OOH), 7.96-7.90 (m, 4H, CH<sub>ar</sub>), 7.57-7.52 (m, 3H, CH<sub>ar</sub>), 6.31 (s, 1H, CH(OOH)<sub>2</sub>).

$^{13}C$ -NMR ( $CD_3CN$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 134.4 (C<sub>ar</sub>), 133.7 (C<sub>ar</sub>), 132.6 (C<sub>ar</sub>), 129.2 (CH<sub>ar</sub>), 128.8 (CH<sub>ar</sub>), 128.5 (CH<sub>ar</sub>), 127.7 (CH<sub>ar</sub>), 127.5 (CH<sub>ar</sub>), 127.4 (CH<sub>ar</sub>), 125.4 (CH<sub>ar</sub>), 110.5 (CH(OOH)<sub>2</sub>).

#### 4-Nitrophenylmethyldihydroperoxid

In 10 mL Benzol wurden 453 mg (3.00 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd gelöst, dann im Eisbad 2 mL 70%iges Wasserstoffperoxid sowie 25 mg (0.10 mmol) CSA zugegeben. Nach Verdünnung mit 30 mL Wasser wurde das Reaktionsgemisch mit 60 und 2x je 30 mL Ethylacetat extrahiert, die organischen Phasen getrocknet ( $Na_2SO_4$ ) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 8:2-65:35) ergaben sich ca. 162 mg eines Gemisches aus Edukt und DHP. Die genaue Zusammensetzung konnte nicht ermittelt werden, da sich das Produkt im NMR-Röhrchen merklich zersetzte.

$R_f = 0.30$  (CyH/EtOAc, 8:2-65:35).

$^1H$ -NMR (Benzol- $d_6$  +  $(CD_3)_2CO$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 11.55 (s, 2H, -OOH), 7.98-7.96 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.56-7.54 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 6.33 (s, 1H, CH(OOH)<sub>2</sub>).

$^{13}C$ -NMR (Benzol- $d_6$  +  $(CD_3)_2CO$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 149.9 (C<sub>ar</sub>), 143.0 (C<sub>ar</sub>), 130.1 (CH<sub>ar</sub>), 124.7 (CH<sub>ar</sub>), 109.9 (CH(OOH)<sub>2</sub>).

#### Bis(1-hydroxy-2,2,2-trichloroethyl)peroxid **126k**<sup>[137]</sup>:

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.470 g Chloral **124k** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 65:35) wurden 1.300 g (3.95 mmol, 79%) **126k** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.17$  (CyH/EtOAc, 65:35).

Schmelzpunkt: ca. 120°C (Zersetzung, aus Chloroform umkristallisiert).

Elementaranalyse: berechnet für C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>: 14.61% (C), 1.23% (H), 64.69% (Cl);

gefunden: 14.66% (C), 1.16% (H), 64.44% (Cl).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 5.03 (s, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz): δ[ppm] = 103.9 (CCl<sub>3</sub>), 94.9 (CH);

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 5.73 (s, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ[ppm] = 103.5 (CH), 96.9 (CCl<sub>3</sub>).

In CDCl<sub>3</sub> und DMSO-d<sub>6</sub> kehrt sich im <sup>13</sup>C-Spektrum die Reihenfolge der Peaks um!

#### (-)-*cis*-Verbanon **136**<sup>[139]</sup>

In einen Kolben wurden 500 mg (3 mmol) (-)-Verbenon **135**, 1.226 g (9 mmol) Limonen und 0.139 g Pd/C (20%, mit 55% Wasser) gegeben und für 1 h unter Rückfluß gekocht. Das Gemisch wurde mit DCM verdünnt, über Celite ® filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 65:35) wurden 435 mg (2.86 mmol, 95%) **136** als gelbes Öl erhalten.

R<sub>f</sub> = 0.43 (CyH/EtOAc, 65:35).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 2.90-2.80 (m, 1H), 2.63-2.53 (m, 2H), 2.41-2.31 (m, 1H), 2.19-2.09 (m, 2H), 1.39 (d, 1H, *J* = 9.9 Hz), 1.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.56 (d, 3H, *J* = 7.2 Hz, CH-CH<sub>3</sub>), 1.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ[ppm] = 214.7 (C=O), 57.9 (CH), 47.3 (CH), 41.4 (CH<sub>2</sub>), 40.2 (C<sub>q</sub>), 31.0 (CH), 28.4 (CH<sub>2</sub>), 27.0 (CH<sub>3</sub>), 24.6 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>).

#### 4-Nitromethyl-*cis*-Verbanon **137**

1.500 g (10 mmol) (-)-Verbenon **135** und 610 mg (10 mmol) Nitromethan wurden mit ca. 2 mL Piperidin eine Woche bei ca. 72°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 25 mL Dichlormethan aufgenommen, mit 20 mL 1 M HCl gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (85 g KG, CyH/EtOAc, 8:2). Man erhielt 735 mg (35%) eines bräunlichen Feststoffes.

R<sub>f</sub> = 0.29 (CyH/EtOAc, 8:2).

Schmelzpunkt: 97-98 °C

Drehwert: [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -36.2 ° (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

HRMS(ESI): berechnet für  $C_{11}H_{18}NO_3^+$   $[M + H^+]$ : 212.1287  
gef: 212.1264

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 4.34 (s, 2H,  $\underline{CH}_2$ -NO<sub>2</sub>), 2.71-2.59 (m, 3H), 2.41-2.34 (m, 1H), 2.12 (t, 1H,  $J = 5.4$  Hz), 1.61 (d, 1H,  $J = 10.5$  Hz), 1.40 (s, 3H,  $\underline{CH}_3$ ), 1.36 (s, 3H,  $\underline{CH}_3$ ), 1.05 (s, 3H,  $\underline{CH}_3$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 210.7 ( $\underline{C=O}$ ), 85.6 ( $\underline{CH}_2$ -NO<sub>2</sub>), 57.3 (CH), 49.8 (CH), 44.4 (CH<sub>2</sub>), 40.8 ( $\underline{C}_q$ ), 36.8 ( $\underline{C}_q$ ), 27.2 (CH<sub>3</sub>), 25.6 (CH<sub>3</sub>), 24.9 (CH<sub>2</sub>), 24.1 (CH<sub>3</sub>).

#### 4-(Hydroxymethyl)- $\beta$ -thujon **138**<sup>[142]</sup>

Zu 20.00 g des ätherischen Öls von *thuja occidentalis* (das ca. 80% einer Mischung beider Thujonisomere enthält) wurden 50 mL einer 18%igen methanolischer KOH-Lösung gegeben und die Reaktion im Eisbad gekühlt. Nachdem 10 g 37%ige Formlinlösung dazugegeben wurden, wurde die Mischung bei 0 °C für 8.5 h gerührt. Nach Zugabe von 150 mL Wasser und Extraktion mit 3x je 150 mL Chloroform wurden die vereinigten organischen Phasen getrocknet ( $MgSO_4$ ) und das Lösungsmittel entfernt. Vakuumdestillation ergab 10.28 g (56.4 mmol, 53% bezogen auf reines Thujon) eines klaren Öls.

Siedepunkt: 120-124 °C/ 6 mbar.

$^1H$ -NMR( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 3.50 (s, 2H), 2.55 (dd,  $J_1 = 2.6$  Hz,  $J_2 = 18.7$  Hz, 1H), 2.39 (s, 1H), 2.11 (d,  $J = 18.7$  Hz, 1H), 1.46-1.33 (m, 1H), 1.22 (dd,  $J_1 = 4.0$  Hz,  $J_2 = 8.2$  Hz, 1H), 0.97 (d, 3H,  $J = 6.8$  Hz,  $\underline{CH}_3$ ), 0.96 (s, 3H,  $\underline{CH}_3$ ), 0.89 (d, 3H,  $J = 6.8$  Hz,  $\underline{CH}_3$ ), 0.68-0.62 (m, 1H), 0.02(dd, 1H,  $J_1 = 4$  Hz,  $J_2 = 5.8$  Hz).

$^{13}C$ -NMR( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 220.7 ( $\underline{C=O}$ ), 68.8 ( $\underline{CH}_2$ -OH), 54.3 ( $\underline{C}_q$ ), 42.0 ( $\underline{CH}_2$ ), 32.5 ( $\underline{CH}$ ), 27.55 ( $\underline{C}_q$ ), 27.49 ( $\underline{CH}$ ), 19.7 ( $\underline{CH}_3$ ), 19.6 ( $\underline{CH}_3$ ), 16.4 ( $\underline{CH}_3$ ), 15.5 ( $\underline{CH}_2$ ).

#### (+)- $\beta$ -Thujon **140**<sup>[141]</sup>

Zu 13.44 g (73 mmol) 4-(Hydroxymethyl)- $\beta$ -thujon **138**, welches in 50 mL Diethylether gelöst war, wurde im Verlauf von 15 min eine Lösung aus 19.97 g (67 mmol) Natriumdichromat Dihydrat und 7.5 mL konz. Schwefelsäure in 50 mL Wasser unter Rühren zugetropft. Die Temperatur wurde dabei auf 25 °C gehalten. Anschließend wurde bei Raumtemperatur für 2 Stunden gerührt, die Etherphase abgetrennt und mit Wasser gewaschen, die vereinigten wässrigen Phasen darauf mit 3x je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 3x je 50 mL ges.  $NaHCO_3$ -Lösung extrahiert, diese mit konz. HCl auf pH ~ 2

angesäuert und mit 3x 50 mL Diethylether extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das bräunliche Öl in 30 mL Chloroform für 3.5 h am Rückfluß gekocht und das Lösungsmittel wieder entfernt. Zurück blieben 1.910 g (12.5 mmol, 17%) eines bräunlichen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 2.70\text{--}2.61$  (m, 1H), 2.50 (dt, 1H,  $J_1 = 18$  Hz,  $J_2 = 2.1$  Hz), 2.07 (d, 1H,  $J = 18$  Hz), 1.44–1.35 (m, 2H), 1.00–0.95 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.88 (d, 3H,  $J = 6.8$  Hz), 0.60–0.52 (m, 1 H), -0.09(dd, 1H,  $J_1 = 4.2$  Hz,  $J_2 = 5.7$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 218.1$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 54.3 ( $\text{CH}$ ), 41.6 ( $\text{CH}_2$ ), 32.5 ( $\text{CH}$ ), 27.2 ( $\text{C}_q$ ), 24.5 ( $\text{CH}$ ), 19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.5 ( $\text{CH}_3$ ), 14.5 ( $\text{CH}_2$ ), 12.3 ( $\text{CH}_3$ ).

#### (-)-2-Caranon **142**<sup>[195]</sup>

Zu 7.50 g (50 mmol) Dihydrocarvon **131** in 23.5 mL (400 mmol) trockenem Ethanol wurden im Eisbad 28.5 mL (400 mmol) Acetylchlorid getropft und die Lösung 7 h gerührt. Zu der braunen Lösung wurden danach 50 mL Wasser gegeben und die Lösung mit 100 mL Diethylether extrahiert, die organische Phase mit 50 mL ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das braune Öl wurde direkt weiterverwendet. Zu diesem wurde eine Lösung von 3.5 g pulverisiertem KOH in 15 mL Methanol gegeben und 2.5 h am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde danach mit Diethylether verdünnt, filtriert, mit 2x je 100 mL ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Gemisch im Vakuum destilliert. Man erhielt 5.562 g (37 mmol, 74%) **142** als farblose Flüssigkeit.

Siedepunkt: 95–96 °C (19 mbar).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 2.09\text{--}1.91$  (m, 2H), 1.84–1.75 (m, 1H), 1.60–1.52 (m, 2H), 1.47–1.42 (m, 1H), 1.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.10 (d, 1H,  $J = 2.4$  Hz), 1.03 (d, 3H,  $J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 211.8$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 43.3 ( $\text{CH}$ ), 35.5 ( $\text{CH}_2$ ), 35.3 ( $\text{CH}$ ), 32.0 ( $\text{CH}$ ), 29.4 ( $\text{CH}_3$ ), 27.8 ( $\text{C}_q$ ), 19.0 ( $\text{CH}_2$ ), 16.6 ( $\text{CH}_3$ ), 15.6 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 42.7$  ( $\text{CH}$ ), 34.2 ( $\text{CH}$ ), 30.0 ( $\text{CH}$ ), 28.5 ( $\text{CH}_2$ ), 25.7 ( $\text{CH}_3$ ), 19.3 ( $\text{CH}_2$ ), 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 14.3 ( $\text{CH}_3$ ) (anderes Diastereomer).

#### (-)-4-Isocaranol **145**<sup>[196, 197]</sup>

In einem Dreihalskolben wurden 1.65 g (40 mmol) Natriumborhydrid in 60 mL getrocknetem Diglyme gelöst und 13.6 g (100 mmol) (+)-3-Caren **143** hinzugegeben. Anschließend wurden 7 mL Bortrifluorid-Etherat langsam hinzuge tropft und die Reaktionsmischung eine Stunde bei



Raumtemperatur gerührt. Es entstand ein weißer Niederschlag, welcher durch vorsichtiges Zutropfen von 10 mL Wasser zersetzt wurde. Nach Zugabe von 11 mL 12%iger Natronlauge und 12.6 mL 26%igem Wasserstoffperoxid wurde weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit 100 mL Diethylether verdünnt und mit 5x je 100 mL Wasser gewaschen. Die etherische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 11.5 g (72 mmol, 72%) eines farblosen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 3.10\text{--}3.01$  (m, 1H,  $\text{CH-OH}$ ), 2.13–0.40 (m, 16H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 74.3$  ( $\text{C-OH}$ ), 36.3 ( $\text{CH}_2$ ), 30.6 ( $\text{CH}_2$ ), 28.7 ( $\text{CH}_3$ ), 28.4 ( $\text{CH}$ ), 21.8 ( $\text{CH}$ ), 20.0 ( $\text{C}_q$ ), 17.7 ( $\text{CH}$ ), 17.4 ( $\text{CH}_3$ ), 15.7 ( $\text{CH}_3$ ).

#### **(-)-Isocaran-4-on 146**<sup>[196, 197]</sup>

In einem Dreihalskolben wurden 10.78 g (70 mmol) (-)-Isocaran-4-ol **145** in 35 mL Diethylether gelöst. Zu der Lösung wurde ein Gemisch aus 6.89 g (23 mmol) Kaliumdichromat und 5.3 mL konz. Schwefelsäure in 35 mL Wasser vorsichtig hinzuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden dreimal mit je 50 mL gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, die organische Phase getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt ein gelbliches Öl (8.62 g, 57 mmol, 79%).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 2.30$  (d, 1H,  $J = 5.1$  Hz), 2.19–2.12 (m, 1H), 2.09–1.93 (m, 3H), 1.62–0.67 (m, 11H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 216.5$  ( $\text{C=O}$ ), 65.5 ( $\text{CH}$ ), 41.7 ( $\text{CH}$ ), 36.5 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 27.6 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{C}_q$ ), 20.0 ( $\text{CH}$ ), 17.6 ( $\text{CH}_3$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3$ ).

#### **(-)-Isopinocampheon 146**<sup>[198]</sup>

In einem Dreihalskolben wurden 15.4 g (100 mmol) (+)-Isopinocampheol **144** in 50 mL Diethylether gelöst. Zu der Lösung wurde ein Gemisch aus 10.43 g (35 mmol) Kaliumdichromat und 7.5 mL konz. Schwefelsäure in 50 mL Wasser vorsichtig hinzuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden dreimal mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, die organische Phase getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt ein klares Öl (9.27 g, 61 mmol, 61%).



$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 3.40\text{--}3.30$  (m, 1H), 2.58–2.28 (m, 4H), 2.05–1.90 (m, 2H), 1.20 (t, 3H,  $J = 3.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.11–1.05 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.76 (t, 3H,  $J = 3.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 214.7$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 51.1 ( $\text{CH}$ ), 44.9 ( $\text{CH}$ ), 44.6 ( $\text{CH}_2$ ), 39.0 ( $\text{C}_q$ ), 38.8 ( $\text{CH}$ ), 34.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.9 ( $\text{CH}_3$ ), 21.8 ( $\text{CH}_3$ ), 16.7 ( $\text{CH}_3$ ).

### Hydroxymethylpinocamphon **148**<sup>[147]</sup>

Zu 5.00 g (32.9 mol) (-)-Isopinocamphon **146** wurden 50 mL einer 10%igen methanolischen KOH-Lösung gegeben und die Reaktion im Eisbad gekühlt. Nachdem 5 g 37%ige Formlinlösung dazugegeben wurden, wurde die Mischung bei Raumtemperatur für 4 Stunden gerührt. Nach Zugabe von 50 mL Wasser, Ansäuern mit 12%iger HCl und Extraktion mit 3x je 150 mL Chloroform wurden die vereinigten organischen Phasen getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (200 g KG, CyH/EtOAc, 7:3) wurden 2.50 g (13.8 mmol, 42%) **148** als farbloses Öl gewonnen.

$R_f = 0.13$  (CyH/EtOAc, 7:3).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 3.47\text{--}3.39$  (m, 2H), 2.95 (s, 1H, OH), 2.57–2.32 (m, 3H), 2.02–1.88 (m, 2H), 1.47 (d,  $J = 12.0$  Hz, 1H), 1.27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.85 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 217.4$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 67.5 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 53.9 ( $\text{C}_q$ ), 46.7 ( $\text{CH}$ ), 44.2 ( $\text{CH}_2$ ), 40.0 ( $\text{C}_q$ ), 38.4 ( $\text{CH}$ ), 28.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_3$ ), 23.0 ( $\text{CH}_3$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ).

### (-)-Pinocamphon **149**<sup>[198]</sup>

Als Nebenprodukt der obigen Reaktion wurde Pinocamphon (1.70 g, 11 mmol, 34%) als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.49$  (CyH/EtOAc, 7:3).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 2.54\text{--}2.42$  (m, 2H), 2.36–2.21 (m, 2H), 2.00–1.94 (m, 1H), 1.81–1.76 (m, 1H), 1.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.95 (d, 3H,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0.75 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 214.8$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 46.3 ( $\text{CH}$ ), 44.3 ( $\text{CH}$ ), 44.2 ( $\text{CH}_2$ ), 39.3 ( $\text{C}_q$ ), 38.2 ( $\text{CH}$ ), 29.0 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_3$ ), 19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 14.9 ( $\text{CH}_3$ ).

### 1,3-Bis(2-hydroxybornyl)propin **150**

Zu 50 mL trockenem Diethylether, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt, wurden 42.5 mL (68 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan sowie 2.5 mL (16.5 mmol) TMEDA gegeben, bevor

4.90 g (33.0 mmol) einer 80%igen Lösung von Propargylbromid in Toluol zugetropft wurde. Nach 20 min wurde zu der jetzt gelben Lösung 10.0 g (66.7 mmol) (+)-Campher **129** in 10 mL Diethylether zugetropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 72 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde auf 30 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gegossen, mit 30 mL Diethylether extrahiert, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und das Rohprodukt nach dem Entfernen des Lösungsmittels mehrfach säulenchromatographisch gereinigt (150 g KG, CyH/EtOAc, 9:1-8:2 bzw. DCM/MeOH, 100:0-98:2). Es wurden 2.40 g (6.97 mmol, 21%) **150** als gelber Feststoff erhalten.

R<sub>f</sub> = 0.49 (CyH/EtOAc, 7:3).

Schmelzpunkt: 147-152 °C.

Drehwert:  $[\alpha]_D^{24} = +6.3^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

HRMS(ESI): berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>O<sup>+</sup> [M – OH]<sup>+</sup>: 327.2682

gef: 327.2670

<sup>1</sup>H-NMR Das <sup>1</sup>H-Spektrum ist zu komplex, um es auszuwerten.

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ[ppm] = 87.3 (C<sub>q</sub>), 80.6 (C<sub>q</sub>), 79.5 (C<sub>q</sub>), 77.8 (C<sub>q</sub>), 53.4 (C<sub>q</sub>), 52.0 (C<sub>q</sub>), 49.5 (C<sub>q</sub>), 48.2 (CH<sub>2</sub>-C-OH), 47.8 (C<sub>q</sub>), 46.2 (CH<sub>2</sub>-C-OH), 45.3 (CH), 45.0 (CH), 32.6 (CH<sub>2</sub>), 30.7 (CH<sub>2</sub>), 30.6 (CH<sub>2</sub>), 26.9 (CH<sub>2</sub>-CC-), 21.40 (CH<sub>3</sub>), 21.36 (CH<sub>3</sub>), 21.00 (CH<sub>3</sub>), 20.92 (CH<sub>3</sub>), 10.7 (CH<sub>3</sub>), 10.5 (CH<sub>3</sub>).

Weiterhin wurde bei dieser Reaktion Prop-2-ynylborneol **156** und Allenylborneol **157** gefunden, konnte jedoch nicht isoliert werden.

#### 2-(Prop-2-ynyl)borneol **156**<sup>[151]</sup>

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ[ppm] = 81.7 (HCC<sub>q</sub>), 78.9 (C-OH), 71.0 (HCC), 52.0 (C<sub>q</sub>), 49.5 (C<sub>q</sub>), 46.0 (CH<sub>2</sub>-C-OH), 44.8 (CH), 30.7 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>-CC-), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 20.8 (CH<sub>3</sub>), 10.5 (CH<sub>3</sub>).

#### 2-Allenylborneol **157**

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ[ppm] = 206.0 (C=C<sub>q</sub>=C), 97.8 (HC=C), 80.2 (C-OH), 78.5 (H<sub>2</sub>C=C), 52.9 (C<sub>q</sub>), 46.8 (C<sub>q</sub>), 45.4 (CH<sub>2</sub>-C-OH), 44.7 (CH), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 26.6 (CH<sub>2</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 9.9 (CH<sub>3</sub>).

**Dibornylidenacetone 151**

2.15 g (6.24 mmol) 1,3-Bis(2-hydroxybornyl)propin **150** wurde in 4.5 mL Isopropanol gelöst, eine Mischung aus 2.5 mL konz. HCl und 5.6 mL Wasser dazugegeben, für 3 h refluxiert und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser wurde die Reaktionsmischung mit 50 mL Diethylether extrahiert, die organische Phase mit 30 mL Wasser gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (150 g KG, CyH/DCM, 8:2-0:1) wurden 516 mg (1.58 mmol, 25%) eines gelben Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.33$  (CyH/DCM, 1:1).

Schmelzpunkt: 130-135 °C.

Drehwert:  $[\alpha]_D^{24} = -147.8^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{O}^+$   $[\text{M} + \text{H}^+]$ : 327.2688

gef: 327.2688

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 6.02$  (t, 2H,  $J = 2.2$  Hz,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 2.96-2.87 (m, 2H), 6.02 (dd, 2H,  $J_1 = 2.1$  Hz,  $J_2 = 19.5$  Hz), 1.85-1.64 (m, 6H), 1.27-1.17 (m, 2H), 0.97 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.91 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.71 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 190.8$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 173.7 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 117.3 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 53.4 ( $\text{C}_q$ ), 48.0 ( $\text{C}_q$ ), 44.6 ( $\text{CH}$ ), 39.2 ( $\text{CH}_2$ ), 34.2 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 19.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.8 ( $\text{CH}_3$ ), 12.6 ( $\text{CH}_3$ ).

Weiterhin wurden bei dieser Reaktion 1-(2-Bornylen)-3-bornylpropin **158** sowie 3-Bornyl-1-(1-Camphenyl)propin **159** gefunden.

**1-(2-Bornylen)-3-(2-hydroxy-2-bornyl)propin 158**

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 139.4$  ( $\text{C}_q=\text{CH}$ ), 131.6 ( $\text{CH}=\text{C}_q$ ), 90.3 ( $\text{C}_q$ ), 79.6 ( $\text{C}_q$ ), 79.2 ( $\text{C}_q$ ), 56.3 ( $\text{C}_q$ ), 55.5 ( $\text{C}_q$ ), 52.0 ( $\text{C}_q$ ), 51.8 ( $\text{CH}$ ), 49.6 ( $\text{C}_q$ ), 46.2 ( $\text{CH}_2\text{-C-OH}$ ), 44.9 ( $\text{CH}$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.0 ( $\text{CH}_2$ ), 30.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2\text{-CC-}$ ), 24.8 ( $\text{CH}_2$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ), 20.8 ( $\text{CH}_3$ ), 19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_3$ ), 12.0 ( $\text{CH}_3$ ), 10.6 ( $\text{CH}_3$ ).

**3-(2-Hydroxy-2-bornyl)-1-(1-Camphenyl)propin 159**

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 164.8$  ( $\text{CH}=\text{C}_q$ ), 100.2 ( $\text{C}_q=\text{CH}$ ), 84.8 ( $\text{C}_q$ ), 80.5 ( $\text{C}_q$ ), 78.9 ( $\text{C}_q$ ), 53.3 ( $\text{C}_q$ ), 51.9 ( $\text{C}_q$ ), 51.8 ( $\text{CH}$ ), 47.3 ( $\text{C}_q$ ), 47.2 ( $\text{CH}_2\text{-C-OH}$ ), 44.1 ( $\text{CH}_2$ ), 41.8 ( $\text{C}_q$ ), 36.1 ( $\text{CH}_2$ ), 30.9 ( $\text{CH}_2$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2\text{-CC-}$ ), 25.9 ( $\text{CH}$ ), 10.6 ( $\text{CH}_3$ ).

Einige Signale wurden nicht gefunden, vermutlich weil sie von anderen Signalen überlagert wurden.

Alternativ kann zur Darstellung von **151** auch folgende Vorschrift verwendet werden:

441 mg (1.28 mmol) 1,3-Bis(2-Hydroxybornyl)propin **150** wurden in 30 mL Diethylether gelöst, 2 mL Bortriflourid-Etherat dazugegeben und die jetzt braune Lösung 20 h gerührt. Danach wurden 20 mL einer 5%igen  $K_2CO_3$ -Lösung vorsichtig hinzugegeben und noch 1 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase mit 20 mL Diethylether extrahiert, die organischen Phasen wurden vereinigt, getrocknet ( $Na_2SO_4$ ), das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (18 g KG, CyH/DCM, 8:2-0:100). Es wurden 131 mg (0.40 mmol, 31%) eines gelben Feststoffs erhalten.

### 1,3-Bis(2-bornyl)aceton **152**

220 mg (0.67 mmol) 1,3-Dibornylaceton **151** wurden in 20 mL Ethylacetat und 0.5 mL Essigsäure gelöst, mit 10 mg  $PtO_2$  versetzt und unter Wasserstoffatmosphäre 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite® filtriert, das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (15 g KG, CyH/DCM, 8:2-0:100). Es wurden 105 mg (0.32 mmol, 47%) eines gelblichen Feststoffes erhalten.

Alternativer Weg: 100 mg (0.30 mmol) 1,3-Dibornylaceton wurden mit 400 mg Limonen und 56 mg Pd/C (20%ig) für 1 h refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Dichlormethan verdünnt und über Celite® filtriert, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Es wurden 40 mg (0.12 mmol, 40%) eines gelblichen Feststoffes erhalten.

$^1H$ -NMR Das  $^1H$ -Spektrum ist zu komplex, um es auszuwerten.

$^{13}C$ -NMR( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 211.7 ( $\underline{C=O}$ ), 210.9 ( $\underline{C=O}$ ), 48.7( $\underline{CH}$ ), 48.4 ( $\underline{CH}$ ), 48.3 ( $\underline{C_q}$ ), 47.6 ( $\underline{C_q}$ ), 47.5 ( $\underline{C_q}$ ), 46.83 ( $\underline{C_q}$ ), 46.76 ( $\underline{C_q}$ ), 45.7 ( $\underline{CH_2}$ ), 45.3 ( $\underline{CH}$ ), 45.2 ( $\underline{CH}$ ), 41.9 ( $\underline{CH}$ ), 41.8 ( $\underline{CH}$ ), 39.4 ( $\underline{CH_2}$ ), 38.9 ( $\underline{CH}$ ), 37.1( $\underline{CH_2}$ ), 37.00 ( $\underline{CH_2}$ ), 36.95 ( $\underline{CH_2}$ ), 29.0 ( $\underline{CH_2}$ ), 28.4 ( $\underline{CH_2}$ ), 26.9 ( $\underline{CH_2}$ ), 20.7 ( $\underline{CH_3}$ ), 20.6 ( $\underline{CH_3}$ ), 19.6 ( $\underline{CH_3}$ ), 18.5 ( $\underline{CH_3}$ ), 14.1 ( $\underline{CH_3}$ ), 13.04 ( $\underline{CH_3}$ ), 13.00 ( $\underline{CH_3}$ ).

### 2-Bornyllessigsäure **153a**<sup>[152]</sup>

Zu 12.8 g (100 mmol) Naphthalin und 14.6 g (200 mmol) Triethylamin in 150 mL trockenem THF wurden unter Argonatmosphäre 1.40 g (200 mmol) Lithiumspäne gegeben und das Reaktionsgemisch 2 h gerührt. Im Verlauf einer Stunde wurden 6.00 g (100 mmol) Essigsäure in 50 mL trockenem THF langsam dazugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Zu dieser

Lösung wurden 12.0 g (80 mmol) (+)-Campher **150** in 50 mL THF im Verlauf einer Stunde gegeben und das Reaktionsgemisch noch 24 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 30 mL ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und 20 mL gesättigte  $\text{KCl}$ -Lösung hinzugegeben und mit 2x je 200 mL Diethylether extrahiert. Die wäßrige Phase wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und mit 2x je 200 mL Diethylether extrahiert. Diese organischen Phasen wurden mit 100 mL und dann 200 mL Wasser gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 11.487 g (54.11 mmol, 68%) eines farblosen Öls erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 7.83$  (br s, 1H,  $\text{COOH}$ ), 2.63-2.50 (m, 2H), 2.15-2.08 (m, 1H), 1.75-1.65 (m, 2H), 1.51-1.38 (m, 2H), 1.34-1.25 (m, 1H), 1.09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05-0.95 (m, 1H), 0.85 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.84 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 178.0$  ( $\text{COOH}$ ), 78.4 ( $\text{C-OH}$ ), 52.3 ( $\text{C}_q$ ), 49.4 ( $\text{C}_q$ ), 46.4 ( $\text{CH}_2$ ), 44.8 ( $\text{CH}$ ), 42.7( $\text{CH}_2$ ), 30.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 ( $\text{CH}_2$ ), 21.2 ( $\text{CH}_3$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 10.4 ( $\text{CH}_3$ ).

## 2-Bornylenessigsäure **154a**<sup>[150]</sup>

200 mg (0.94 mmol) 2-Bornylessigsäure **153a** wurden in 4.5 mL Ethanol gelöst, eine Mischung aus 2.5 mL konz. Salzsäure und 5.6 mL Wasser dazugegeben und die Lösung für 1.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 20 mL Wasser und Extraktion mit 50 mL Diethylether wurde die organische Phase mit 40 mL Wasser gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (85 g KG, DCM/MeOH/Ameisensäure, 99:1:1) ergab 62 mg (0.32 mmol, 35%) eines gelblichen Öls. Mit Methanol anstelle von Ethanol als Lösungsmittel betrug die Ausbeute 22%.

$R_f = 0.42$  (DCM/MeOH/Ameisensäure, 99:1:1).

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 10.74$  (br s, 1H,  $\text{COOH}$ ), 5.60 (t, 1H,  $J = 2.1$  Hz), 2.90-2.81 (m, 1H), 2.41 (dd, 1H,  $J_1 = 2.1$  Hz,  $J_2 = 19.5$  Hz), 1.88-1.64 (m, 3H), 1.29-1.16 (m, 2H), 0.98 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.92 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.73 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 178.6$  ( $\text{COOH}$ ), 172.9 ( $\text{C=CH}$ ), 107.6 ( $\text{CH=C}$ ), 54.0 ( $\text{C}_q$ ), 48.1 ( $\text{C}_q$ ), 44.3 ( $\text{CH}$ ), 38.7( $\text{CH}_2$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 19.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.8 ( $\text{CH}_3$ ), 12.4 ( $\text{CH}_3$ ).

Bei diesen Reaktionen entstanden jeweils auch die entsprechenden Ester in 30% (Ethyl) und 21% (Methyl) Ausbeute.

**2-Bornylenessigsäuremethylester 154b**

41 mg (0.20 mmol, 21%), gelbliches Öl.

$R_f = 0.42$  (DCM/MeOH/Ameisensäure, 99:1:1).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 5.53$  (t, 1H,  $J = 2.4$  Hz,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 3.62 (s, 3H, O- $\text{CH}_3$ ), 2.83-2.74 (m, 1H), 2.34 (dd, 1H,  $J_1 = 2.4$  Hz,  $J_2 = 19.2$  Hz), 1.82-1.57 (m, 3H), 1.22-1.10 (m, 3H), 0.90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.75 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 175.4$  ( $\text{COOMe}$ ), 167.4 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 107.4 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 53.4 ( $\text{C}_q$ ), 50.5 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 47.9 ( $\text{C}_q$ ), 44.2 ( $\text{CH}$ ), 38.2 ( $\text{CH}_2$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2$ ), 27.1 ( $\text{CH}_2$ ), 19.4 ( $\text{CH}_3$ ), 18.7 ( $\text{CH}_3$ ), 12.3 ( $\text{CH}_3$ ).

**2-Bornylenessigsäureethylester 154c<sup>[199]</sup>**

64 mg (0.30 mmol, 30%), gelbliches Öl.

$R_f = 0.42$  (DCM/MeOH/Ameisensäure, 99:1:1).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 5.57$  (t, 1H,  $J = 2.4$  Hz,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 4.14 (q, 2H,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2.88-2.79 (m, 1H), 2.39 (dd, 1H,  $J_1 = 2.4$  Hz,  $J_2 = 19.2$  Hz), 1.87-1.62 (m, 3H), 1.30-1.09 (m, 5H), 0.95 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.73 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 175.3$  ( $\text{COOCH}_2$ ), 167.3 ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 107.9 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 59.4 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 53.6 ( $\text{C}_q$ ), 48.0 ( $\text{C}_q$ ), 44.4 ( $\text{CH}$ ), 38.4 ( $\text{CH}_2$ ), 34.1 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 18.8 ( $\text{CH}_3$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 12.5 ( $\text{CH}_3$ ).

**(1S,2R,5S)-4,4-Dihydroperoxypinan 160**

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.500 g (-)-Verbanon **136** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 65:35) wurden 1.170 g (5.78 mmol, 58%) **160** als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.43$  (CyH/EtOAc, 65:35).

Drehwert:  $[\alpha]_D^{22} = +24^\circ$  ( $c = 1.0$ , DCM).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4^-$  [ $\text{M} - \text{H}^+$ ]: 201.1132

gef: 201.1126

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.34$  (s, 1H,  $\text{OOH}$ ), 9.17 (s, 1H,  $\text{OOH}$ ), 2.43-2.35 (m, 2H), 2.18-1.95 (m, 3H), 1.85-1.82 (m, 1H), 1.29-1.24 (m, 4H), 1.08-1.04 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 115.6$  ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 47.6 ( $\text{CH}$ ), 45.4 ( $\text{CH}$ ), 38.2 ( $\text{C}_q$ ), 33.4 ( $\text{CH}_2$ ), 32.5 ( $\text{CH}$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 28.4 ( $\text{CH}_3$ ), 24.3 ( $\text{CH}_3$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ).

**Alternative Vorschrift zur Darstellung von (1*S*,2*R*,5*S*)-4,4-Dihydroperoxypinan 160 mit Iod/Acetonitril**

In 30 mL Acetonitril wurden 418 mg (2.75 mmol) (-)-Verbanon **136** gelöst, 2 mL 30%iges Wasserstoffperoxid sowie 73 mg (0.3 mmol) Iod hinzugegeben und gerührt. DC-Versuche zeigten, daß nach 6 h kein vollständiger Umsatz erzielt war. Nach 4 d wurde trotz unvollständigen Umsatzes die Reaktion aufgearbeitet, indem das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen wurde. Nach Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 65:35) ergaben sich 79 mg (0.39 mmol, 14%) des Produkts.

**(1*S*,4*R*,5*R*)-3,3-Dihydroperoxythujan 161:**

Nach AAV **1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.500 g (-)- $\alpha$ -Thujon **128** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 7:3) wurden 1.150 g (5.69 mmol, 57%) **160** als farbloses Öl erhalten.

R<sub>f</sub> = 0.33 (CyH/EtOAc, 65:35).

Drehwert:  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -32^{\circ}$  (c = 1.3, CHCl<sub>3</sub>).

HRMS(ESI): berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Na<sup>+</sup> [M + Na<sup>+</sup>]: 225.1097

gef: 201.1094

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol-d<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 9.76 (s, 2H, OOH), 2.70 (q, 1H, *J* = 7.1 Hz), 2.49 (d, 1H, *J* = 14.3 Hz), 2.21 (d, 1H, *J* = 14.3 Hz), 1.37 (d, 3H, *J* = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.15 (m, 1H), 0.97 (d, 3H, *J* = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.92 (d, 3H, *J* = 6.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.84-0.80 (m, 1H), 0.73-0.70 (m, 1H), 0.44-0.39 (m, 1H).

<sup>13</sup>C-NMR (Benzol-d<sub>6</sub>, 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 121.4 (C(OOH)<sub>2</sub>), 41.0 (CH), 33.3 (CH), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 31.0 (C<sub>q</sub>), 28.7 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>3</sub>), 19.8 (CH<sub>3</sub>), 17.3 (CH), 15.6 (CH<sub>2</sub>).

**(1*S*,1'*S*,4*R*,4'*R*,5*R*,5'*R*)-Bis(3-hydroperoxy-3-thujyl)peroxid 162**

Als Nebenprodukt der obigen Reaktion wurde **162** (350 mg, 0.94 mmol, 19%) als weißer Feststoff erhalten. Dies stellte sich als ein Diastereomeregemisch heraus, Umkristallisation (EtOH) ergab ein Diastereomer (weißer Feststoff).

R<sub>f</sub> = 0.60 (CyH/EtOAc, 65:35).

Schmelzpunkt: 110 °C (Zersetzung).

Drehwert:  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -62^{\circ}$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).



HRMS(ESI): berechnet für  $C_{20}H_{34}O_6Na^+$  [ $M + Na^+$ ]: 393.2248  
gef: 393.2254

$^1H$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 10.49 (s, 2H), 2.47-2.42 (m, 4H), 2.02-1.97 (m, 2H), 1.33 (d, 6H,  $J = 7.0$  Hz), 1.23-1.21 (m, 2H), 1.17-1.13 (m, 2H), 0.93 (d, 6H,  $J = 6.7$  Hz), 0.89 (d, 6H,  $J = 6.7$  Hz), 0.77-0.73 (m, 2H), 0.41-0.36 (m, 2H).

$^{13}C$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 75 MHz) :  $\delta$ [ppm] = 121.6 ( $\underline{C}(\text{OOH})_2$ ), 41.5 ( $\underline{CH}$ ), 33.2 ( $\underline{CH}$ ), 31.4 ( $\underline{CH}_2$ ), 30.9 ( $\underline{C}_q$ ), 28.4 ( $\underline{CH}_3$ ), 19.9 ( $\underline{CH}_3$ ), 19.7 ( $\underline{CH}_3$ ), 17.4 ( $\underline{CH}$ ), 15.3 ( $\underline{CH}_2$ ).

### (1*S*,4*S*,5*R*)-3,3-Dihydroperoxythujan 163

Nach AAV 1 wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.500 g (+)- $\beta$ -Thujon **140** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g, DCM/MeOH, 99:1) wurden 825 g (4.08 mmol, 41%) **163** als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.65$  (DCM/MeOH, 99:1).

Drehwert:  $[\alpha]_D^{24} = +38.9^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $CHCl_3$ ).

Schmelzpunkt: 39-41 °C.

HRMS(ESI): berechnet für  $C_{10}H_{18}O_4Cl^-$  [ $M + Cl^-$ ]: 237.0899  
gef: 237.0899

$^1H$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.77 (br s, 1H,  $\underline{OOH}$ ), 8.68 (br s, 1H,  $\underline{OOH}$ ), 2.95-2.86 (m, 1H), 2.50 (d, 1H,  $J = 14.4$  Hz), 1.97 (dd, 1H,  $J_I = 14.1$  Hz,  $J_I = 1.8$  Hz), 1.20 (d, 3H,  $J = 6.9$  Hz,  $\underline{CH}_3$ ), 1.17-1.03 (m, 1H), 0.96-0.90 (m, 1H), 0.85 (d, 3H,  $J = 6.9$  Hz,  $\underline{CH}_3$ ), 0.82-0.71 (m, 1H), 0.74 (d, 3H,  $J = 6.9$  Hz,  $\underline{CH}_3$ ), 0.23-0.19 (m, 1H).

$^{13}C$ -NMR (Benzol- $d_6$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 118.6 ( $\underline{C}(\text{OOH})_2$ ), 44.8 ( $\underline{CH}$ ), 35.0 ( $\underline{CH}_2$ ), 32.9 ( $\underline{CH}$ ), 30.9 ( $\underline{C}_q$ ), 28.2 ( $\underline{CH}_3$ ), 19.7 ( $\underline{CH}_3$ ), 19.6 ( $\underline{CH}_3$ ), 13.7 ( $\underline{CH}$ ), 13.1 ( $\underline{CH}_2$ ).

### 3,3-Dihydroperoxy-4-(hydroxymethyl)- $\beta$ -thujan 164

In 2 mL Diethylether wurden 1.70 g (9.33 mmol) 4-(Hydroxymethyl)- $\beta$ -thujon **138** gelöst und im Eisbad gekühlt. Nachdem 5 mL 70%iges Wasserstoffperoxid und 25 mg (0.1 mmol) CSA hinzugegeben wurden, wurde die Reaktion für 16 Tage gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurden 30 mL Wasser zugegeben, die Lösung wurde danach mit 3x je 30 mL DCM extrahiert. Nach Trocknen ( $Na_2SO_4$ ) und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurden nach der säulenchromatographischen Reinigung (85 g KG, DCM/MeOH, 99/1-95/5) 692 mg



(2.98 mmol, 32%) eines gelblichen viskosen Öls erhalten. Außerdem konnten 1.15 g (6.30 mmol, 68%) 4-(Hydroxymethyl)- $\beta$ -thujon wiedergewonnen werden.

Drehwert:  $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +17.7^\circ$  ( $c = 1.0$ , DCM).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_5^-$   $[\text{M} - \text{H}^+]$ : 231.1238

gef: 231.1230

$^1\text{H}$ -NMR(Benzol- $\text{d}_6$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 11.36$  (br s, 1 H,  $\text{OOH}$ ), 9.90 (br s, 1 H,  $\text{OOH}$ ), 3.90 (br s, 1H,  $\text{OH}$ ), 3.86 (d,  $J = 10.9$  Hz, 1H), 3.39 (d,  $J = 11.0$  Hz, 1H), 2.67 (d,  $J = 14.3$  Hz, 1H), 1.89-1.84 (m, 1H), 1.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20-1.16 (m, 1H), 1.07-0.99 (m, 1H), 0.82-0.74 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.53-0.49 (m, 1H), 0.22-0.17 (m, 1 H).

$^{13}\text{C}$ -NMR(Benzol- $\text{d}_6$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 118.1$  ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 69.7 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 52.4 ( $\text{C}_q$ ), 33.1 ( $\text{CH}$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 30.8 ( $\text{C}_q$ ), 29.8 ( $\text{CH}_3$ ), 19.7 ( $\text{CH}_3$ ), 19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 16.1 ( $\text{CH}$ ), 12.9 ( $\text{CH}_2$ ).

### 2-(Hydroxymethyl)-6-isopropyl-2-methyl-3-oxa-bicyclo[4.1.0]heptan-4-on 171

Bei dieser Reaktion entstand in geringen Mengen ein weiteres Produkt. Es konnte nicht isoliert werden, nach wiederholtem Einsatz des wiedergewonnenen Ketons **138** in der Dihydroperoxidierung konnte es jedoch im Gemisch mit **138** analysiert werden.

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 3.63$ -3.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 2.93 (br s, 1H,  $\text{OH}$ ), 2.69-2.55 (m, 1H), 1.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.17-1.10 (m, 1H), 0.98-0.92 (m, 4H), 0.89 (d, 3H,  $J = 3.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0.54-0.49 (m, 1H), 0.37 (t, 1H,  $J = 3.3$  Hz).

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 172.2$  ( $\text{O-C=O}$ ), 83.2 ( $\text{C-O}$ ), 69.7 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 34.8 ( $\text{CH}$ ), 30.1 ( $\text{CH}_2$ ), 23.9 ( $\text{C}_q$ ), 23.4 ( $\text{CH}$ ), 23.3 ( $\text{CH}_3$ ), 18.3 ( $\text{CH}_3$ ), 18.2 ( $\text{CH}_3$ ), 10.8 ( $\text{CH}_2$ ).

### Umsetzung von 4-(Hydroxymethyl)- $\beta$ -thujon mit Wasserstoffperoxid unter $\text{Re}_2\text{O}_7$ -Katalyse

Vorschrift nach Dussault *et al.*<sup>[31]</sup>

In 25 mL Acetonitril wurden 910 mg (5.00 mmol) 4-(Hydroxymethyl)- $\beta$ -thujon **138** und 121 mg (0.25 mmol)  $\text{Re}_2\text{O}_7$  gelöst und 1.12 mL 50%iges Wasserstoffperoxid hinzugegeben. Nach 1 d wurde das Gemisch über Kieselgel filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in 25 mL EtOAc aufgenommen, mit 10 mL Wasser und 5 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erfolgte die Umsatzbestimmung über NMR, es ergaben sich 9% Umsatz.

**Umsetzung von 4-(Hydroxymethyl)- $\beta$ -thujon mit etherischer Wasserstoffperoxidlösung unter MPA-Katalyse**

Vorschrift nach Wu *et al.*<sup>[34]</sup>

In 5 mL etherischer Wasserstoffperoxidlösung (3 M, 15 mmol) wurden 182 mg (1.00 mmol) 4-(Hydroxymethyl)- $\beta$ -thujon **138** und 3 mg (0.02 mmol) MPA gelöst. Nach 1 d wurde das Gemisch mit 20 mL Diethylether verdünnt, mit 5 mL Wasser gewaschen und die wässrige Phase mit 3x je 20 mL 20 mL EtOAc extrahiert, die organischen Phasen mit 2x je 10 mL Wasser gewaschen und getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erfolgte die Umsatzbestimmung über NMR, es ergaben sich 5% Umsatz.

**(1S,2S,5S)-4,4-Dihydroperoxy-2-(nitromethyl)-pinan 165**

Nach AAV **1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.990 g Nitromethylverbanon **137** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g, CyH / EtOAc, 7:7) konnte **165** nur als ca. 1:1-Mischung mit Nitromethylverbanon **137** erhalten werden. Es wurden 898 mg (1.90 mmol, 19% bezogen auf eine 1:1 Mischung von DHP und Keton) als gelbliches Öl erhalten

R<sub>f</sub> = 0.20 (CyH / EtOAc, 7:3).

<sup>1</sup>H-NMR(Benzol-d<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 9.42 (br s, 2H, OOH), 3.94 (d, 1H,  $J$  = 10.8 Hz, CH<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>), 3.74 (d, 1H,  $J$  = 10.8 Hz, CH<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>), 2.32-1.88 (m, 4H), 1.57 (d, 1H,  $J$  = 11.7 Hz), 1.046 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.037 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR(Benzol-d<sub>6</sub>, 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 114.4 (C(OOH)<sub>2</sub>), 84.9 (CH<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>), 50.6 (CH), 45.6 (CH), 39.0 (C<sub>q</sub>), 37.0 (C<sub>q</sub>), 28.6 (CH<sub>3</sub>), 26.7 (CH<sub>3</sub>), 25.3 (CH<sub>2</sub>), 24.7 (CH<sub>3</sub>).

**(1S,2R,5R)-3,3-Dihydroperoxypinan 167**

Nach AAV **1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 1.520 g (-)-Pinocamphon **149** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (40 g, CyH/EtOAc, 7:3) wurden 1.100 g (5.45 mmol, 55%) **167** als farbloses Öl erhalten.

R<sub>f</sub> = 0.13 (CyH/EtOAc, 7:3).

Drehwert:  $[\alpha]_D^{24} = -3.2^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

HRMS(ESI): berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> [M - H<sup>+</sup>]: 201.1132

gef: 201.1141

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.67$  (br s, 1H,  $\text{OOH}$ ), 9.45 (br s, 1H,  $\text{OOH}$ ), 2.40-1.99 (m, 3H), 1.91 (dt, 1H,  $J_1 = 15.0$  Hz,  $J_2 = 2.1$  Hz), 1.79 (q, 1H,  $J = 5.7$  Hz), 1.63-1.58 (m, 1H), 1.51 (t, 1H,  $J = 5.7$  Hz), 1.26 (d, 3H,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.08 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.96 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- $d_6$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 109.5$  ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 47.6 ( $\text{CH}$ ), 41.5 ( $\text{CH}$ ), 39.8 ( $\text{CH}$ ), 39.5 ( $\text{C}_q$ ), 32.6 ( $\text{CH}_2$ ), 26.4 ( $\text{CH}_3$ ), 25.7 ( $\text{CH}_2$ ), 20.0 ( $\text{CH}_3$ ), 15.9 ( $\text{CH}_3$ ).

### Cholestan-3,3-dihydroperoxid **168**<sup>[27]</sup>

In Abwandlung von **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 774 mg (2 mmol) Cholestan-3-on **132** mit 2 mL Wasserstoffperoxid in 3 mL Diethylether umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g, CyH/EtOAc, 65:35) wurden 730 mg (1.67 mmol, 82%) **168** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.33$  (CyH/EtOAc, 65:35).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.20$  (br s, 2H,  $\text{OOH}$ ), 2.47-0.64 (m, 46H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 110.7$  ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 56.4 ( $\text{CH}$ ), 56.2 ( $\text{CH}$ ), 53.7 ( $\text{CH}$ ), 46.7 ( $\text{CH}$ ), 44.7 ( $\text{CH}_2$ ), 42.6 ( $\text{C}_q$ ), 42.1 ( $\text{CH}$ ), 40.0 ( $\text{CH}_2$ ), 39.5 ( $\text{CH}_2$ ), 38.2 ( $\text{CH}_2$ ), 36.1 ( $\text{CH}_2$ ), 35.8 ( $\text{CH}$ ), 35.6 ( $\text{C}_q$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 28.2 ( $\text{CH}_2$ ), 28.0 ( $\text{CH}$ ), 25.5 ( $\text{CH}_2$ ), 24.2 ( $\text{CH}_2$ ), 23.8 ( $\text{CH}_2$ ), 22.8 ( $\text{CH}_3$ ), 22.5 ( $\text{CH}_3$ ), 21.2 ( $\text{CH}_2$ ), 18.6 ( $\text{CH}_3$ ), 12.0 ( $\text{CH}_3$ ), 11.5 ( $\text{CH}_3$ ).

### 3,3-Dihydroperoxy-5 $\alpha$ -androstan-17 $\beta$ -ol **169**

Nach **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 3.236 g Stanolon **133** umgesetzt. Anstatt mit Diethylether wurde mit Ethylacetat extrahiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 1:1) wurden 1.058 g (3.43 mmol, 34%) **169** als weißer Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt 170-174°C.

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Na}^+$  [ $\text{M} + \text{Na}^+$ ]: 363.2142

gef: 363.2145

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 10.88$  (s, 1H,  $\text{OOH}$ ), 10.84 (s, 1H,  $\text{OOH}$ ), 4.44-4.41 (m, 1H), 3.46-4.49 (m, 1H), 2.40-0.62 (m, 28H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 108.0$  ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 80.0 ( $\text{CH-OH}$ ), 53.8 ( $\text{CH}$ ), 50.5 ( $\text{CH}$ ), 46.1 ( $\text{CH}$ ), 42.5 ( $\text{C}_q$ ), 41.8 ( $\text{CH}$ ), 36.5 ( $\text{CH}_2$ ), 35.4 ( $\text{C}_q$ ), 35.1 ( $\text{CH}_3$ ), 34.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ),

31.2 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 29.8 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 27.7 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 25.5 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 23.0 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 20.3 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 11.3 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ).

### 1,3-Dibornylpropan-2,2-dihydroperoxid 170

In Abweichung von **AAV 1** wurden bei 16 h Reaktionszeit 295 mg (0.71 mmol) 1,3-Dibornylaceton **152** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 9:1) wurden 134 mg (0.35 mmol, 49%) **170** als gelblicher Feststoff erhalten. Es lag eine Diastereomerenmischung vor.

$^1\text{H-NMR}$   $\delta[\text{ppm}]$  = 9.44 (br s, 2H,  $\text{OOH}$ ), 2.19-0.70 (m, 28H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}]$  = 115.8 ( $\underline{\text{C}}(\text{OOH})_2$ ), 49.2 ( $\underline{\text{C}}_q$ ), 48.8( $\underline{\text{C}}_q$ ), 48.4 ( $\underline{\text{C}}_q$ ), 48.3 ( $\underline{\text{C}}_q$ ), 48.2 ( $\underline{\text{C}}_q$ ), 48.1 ( $\underline{\text{C}}_q$ ), 47.53 ( $\underline{\text{C}}_q$ ), 46.48 ( $\underline{\text{C}}_q$ ), 46.1 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 45.9 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 45.7 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 42.5 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 45.4 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 40.7 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 40.5 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 38.3 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 38.0 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 37.9 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 37.7 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 36.4 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 35.1 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 34.2 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 32.4 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 32.0 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 29.11 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 29.05 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 29.0 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 28.9 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 27.8 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 21.0 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ), 20.9 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ), 19.8 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ), 18.8 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ), 18.7 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ), 14.6 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ), 14.5 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ), 13.8 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ).

### (3R)-1,1-Dihydroperoxy-3-methylcyclohexan 166

In 30 mL Acetonitril wurden 612 mg (5 mmol) (3R)-(+)-3-Methylcyclohexanon gelöst, 2.2 mL 40%iges Wasserstoffperoxid sowie 127 mg (0.5 mmol) Iod hinzugegeben und gerührt. Nach 5 h wurde die Reaktion aufgearbeitet, indem das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen wurde. Nach Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 65:35) ergaben sich 482 mg (2.98 mmol, 60%) eines weißen Feststoffs.

$R_f$  = 0.15 (CyH/EtOAc, 65:35).

Schmelzpunkt: 35-39 °C.

Drehwert:  $[\alpha]_D^{22} = -11.8^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}]$  = 9.39 (br s, 2 H,  $-\text{OOH}$ ), 2.25-2.21 (m, 2 H,  $\underline{\text{CH}_2}$ ), 1.73-1.33 (m, 5 H), 2.31 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H), 0.97-0.83 (m, 4 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}]$  = 114.4 ( $\underline{\text{C}}(\text{OOH})_2$ ), 37.4 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 34.0 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 29.1 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 29.0 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 22.0 ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 21.9 ( $\underline{\text{CH}_3}$ ).

### Umsetzung von (+)-Campher 129 mit 70%igem Wasserstoffperoxid

Nach **AAV 1** wurden bei 72 h Reaktionszeit 1.520 g (+)-Campher **129** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 65:35) wurden 500 mg (2.97

mmol, 30%) eines Gemisches aus **172** und **173** erhalten. Davon konnten 80 mg **172** als farblores Öl, und 150 mg **173** ebenfalls als farblores Öl, abgetrennt werden.

### 2-Hydroxy- $\beta$ -campholansäure- $\gamma$ -lacton **172**<sup>[200]</sup>

$R_f = 0.19$  (CyH/EtOAc, 65:35).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 2.86$  (ddd, 1H,  $J_1 = 18.0$  Hz,  $J_2 = 9.0$  Hz,  $J_3 = 0.9$  Hz), 2.59-2.52 (m, 1H), 2.31 (dd, 1H,  $J_1 = 9.0$  Hz,  $J_2 = 0.9$  Hz), 2.15-2.03 (m, 1H), 1.76-1.65 (m, 1H), 1.44-1.29 (m, 2H), 1.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.04 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 177.2$  ( $\text{C}(=\text{O})\text{-O}$ ), 98.8 ( $\text{C-O}$ ), 45.1 ( $\text{C}_q$ ), 42.8 ( $\text{CH}$ ), 38.3 ( $\text{CH}_2$ ), 37.6 ( $\text{CH}_2$ ), 30.0 ( $\text{CH}_2$ ), 23.7 ( $\text{CH}_3$ ), 21.7 ( $\text{CH}_3$ ), 18.4 ( $\text{CH}_3$ ).

### 1,8,8-Trimethyl-2-oxabicyclo[3.2.1]octan-3-on **173**<sup>[201]</sup>

$R_f = 0.13$  (CyH/EtOAc, 65:35).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 2.82\text{-}2.73$  (m, 1H), 2.37 (d, 1H,  $J = 18.0$  Hz), 2.19-1.96 (m, 4H), 1.56-1.48 (m, 1H), 1.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.02 (d, 3H,  $J = 2.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (d,  $J = 2.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 172.2$  ( $\text{C}(=\text{O})\text{-O}$ ), 93.1 ( $\text{C-O}$ ), 43.3 ( $\text{C}_q$ ), 42.3 ( $\text{CH}$ ), 38.4 ( $\text{CH}_2$ ), 36.9 ( $\text{CH}_2$ ), 27.7 ( $\text{CH}_2$ ), 23.7 ( $\text{CH}_3$ ), 18.2 ( $\text{CH}_3$ ), 17.4 ( $\text{CH}_3$ ).

### Umsetzung von Fenchon **130** mit 70%igem Wasserstoffperoxid<sup>[202]</sup>

Nach **AAV 1** wurden bei 120 h Reaktionszeit 1.520 g Fenchon **130** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 65:35) wurden 250 mg (1.50 mmol, 15%) eines Gemisches aus **174** und **175** im Verhältnis ca. 1:1.6 erhalten.

$R_f = 0.25$  (CyH/EtOAc, 65:35).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 2.15\text{-}1.51$  (m, 7H), 1.47 und 1.39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 und 1.295 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.301 und 1.24 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 178.1$  und 177.3 ( $\text{C}(=\text{O})\text{-O}$ ), 89.1 und 84.6 ( $\text{C-O}$ ), 45.2 und 42.5 ( $\text{C}_q$ ), 44.8 und 44.1 ( $\text{CH}$ ), 39.9 und 37.4 ( $\text{CH}_2$ ), 37.1 und 35.5 ( $\text{CH}_2$ ), 28.8 und 28.7 ( $\text{CH}_3$ ), 26.7 und 24.7 ( $\text{CH}_3$ ), 25.6 und 25.0 ( $\text{CH}_2$ ), 23.7 und 20.8 ( $\text{CH}_3$ ).

### 4-Methylenecaran **176**<sup>[154]</sup>

In einem Dreihalskolben wurden 554 mg (23.10 mmol) NaH in 13 mL trockenem DMSO gelöst und 30 min auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde eine Lösung von 8.400 g

(23.45 mmol) Methyltriphosponiumbromid in 20 mL trockenem DMSO zugegeben, erneut 30 min gerührt und 3.500 g (23.10 mmol) (-)-Isocaran-4-on **147** in 5 mL DMSO zugetropft. Die Lösung wurde 4 h gerührt, in 210 mL Eiswasser gegeben, und mit 3x je 50 mL Petrol-ether extrahiert, der hellgelbe Niederschlag in den vereinigten organischen Phasen abfiltriert und diese mit 3x je 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, bis die Lösung neutral war, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (150 g KG, CyH/EtOAc, 99:1) wurden 355 mg (2.4 mmol, 10%) **176** als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.9$  (CyH/EtOAc, 99:1).

$^1\text{H-NMR}$ : Die  $^1\text{H}$ -Signale überlagern sich zu stark.

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 153.6$  ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 105.8 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 35.7 ( $\text{CH}$ ), 28.8 ( $\text{CH}_3$ ), 28.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ ), 21.0 ( $\text{CH}$ ), 19.4 ( $\text{CH}_3$ ), 17.9 ( $\text{C}_q$ ), 16.7 ( $\text{CH}$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3$ ); und 153.3 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 104.7 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 34.5 ( $\text{CH}$ ), 31.2 ( $\text{CH}_2$ ), 30.7 ( $\text{CH}_2$ ), 28.8 ( $\text{CH}_3$ ), 21.3 ( $\text{CH}$ ), 20.6 ( $\text{CH}$ ), 18.7 ( $\text{C}_q$ ), 17.9 ( $\text{CH}_3$ ), 14.7 ( $\text{CH}_3$ ).

#### (-)-Isopulegon **179**<sup>[155]</sup>

In einem Dreihalskolben wurden 30.8 g (200 mmol) (-)-Isopulegol **178** in 100 mL Diethylether gelöst. Zu der Lösung wurde ein Gemisch aus 60.00 g (200 mmol) Kaliumdichromat und 45 mL konz. Schwefelsäure in 300 mL Wasser vorsichtig hinzugegetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden 100 mL gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, die organische Phase getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Vakuumdestillation erhielt man ein klares Öl (18.723 g, 123 mmol, 62%).

Siedepunkt: 75 °C/6 mbar.

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 4.91\text{--}4.89$  (m, 1H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 4.69–4.68 (m, 1H,  $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 2.93 (dd, 3H,  $J_1 = 5.4$  Hz,  $J_2 = 12.9$  Hz), 2.41–2.34 (m, 1H), 2.07–1.98 (m, 2H), 1.95–1.68 (m, 6H), 1.47–1.33 (m, 1H), 1.01 (d, 3H,  $J = 6.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 210.2$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 143.4 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 112.8 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 57.6 ( $\text{CH}$ ), 50.5 ( $\text{CH}_2$ ), 35.2 ( $\text{CH}$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 22.2 ( $\text{CH}_3$ ), 21.3 ( $\text{CH}_3$ ).

#### (+)-Neo-isopulegol **180**<sup>[155]</sup>

1.54 g (10 mmol) (-)-Isopulegon **179** wurden in 30 mL trockenem THF gelöst, auf -78 °C

gekühlt und 15 mL L-Selectride (1 M in THF, 15 mmol) innerhalb von 15 min zugetropft. Die Reaktion wurde über Nacht ohne weitere Kühlung gerührt und im Eisbad 6.4 mL 26%iges Wasserstoffperoxid sehr vorsichtig zugetropft, gefolgt von 4 mL 15%iger Natronlauge. Nachdem bei Raumtemperatur 30 min gerührt wurde, wurden die Phasen getrennt, die organische Phase mit 25 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und das Lösungsmittel entfernt. Man erhielt (+)-Neoisopulegol **180** in quantitativer Ausbeute als klares Öl.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz})$ :  $\delta[\text{ppm}] = 4.88 \text{ (s, 1H, } \underline{\text{CH}}_2=\text{C}), 4.72 \text{ (s, 1H, } \underline{\text{CH}}_2=\text{C}), 3.94 \text{ (s, 1H, } \underline{\text{CH}}-\text{OH}), 1.92\text{--}1.90 \text{ (m, 2H), } 1.75\text{--}1.62 \text{ (m, 6H), } 1.46\text{--}1.37 \text{ (m, 2H), } 0.90\text{--}0.82 \text{ (m, 5H)}$ .

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 125 \text{ MHz})$ :  $\delta[\text{ppm}] = 147.2 \text{ (}\underline{\text{C}}=\text{CH}_2), 111.1 \text{ (}\underline{\text{CH}}_2=\text{C}), 66.3 \text{ (}\underline{\text{CH}}-\text{OH}), 48.2 \text{ (}\underline{\text{CH}}), 40.8 \text{ (}\underline{\text{CH}}_2), 34.6 \text{ (}\underline{\text{CH}}_2), 25.6 \text{ (}\underline{\text{CH}}), 23.8 \text{ (}\underline{\text{CH}}_2), 22.7 \text{ (}\underline{\text{CH}}_3), 22.1 \text{ (}\underline{\text{CH}}_3)$ .

### (-)-*cis*-Pulegol **182**<sup>[203]</sup>

2.500 g (16.44 mmol) Pulegon **181** wurden in 30 mL Methanol und 6 mL Wasser gelöst, im Eisbad gekühlt und eine Suspension aus 667 mg (17.62 mmol) Natriumborhydrid in 35 mL Ethanol dazugetropft, eine Stunde bei auftauendem Eisbad, dann zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und in 50 mL ges. NaCl-Lösung gegossen. Die Reaktionsmischung wurde mit 3x je 50 mL *n*-Hexan extrahiert, die organischen Phasen mit 50 mL Wasser gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 2.347 g (15.24 mmol, 93%) eines Öls erhalten, welches zu einem farblosen Feststoff auskristallisierte.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz})$ :  $\delta[\text{ppm}] = 4.70 \text{ (t, 1H, } J = 5.4 \text{ Hz, } \underline{\text{CH}}-\text{OH}), 1.74 \text{ (s, 3H, } \underline{\text{CH}}_3), 1.61 \text{ (s, 1H, } \underline{\text{CH}}_3), 1.08 \text{ (d, 1H, } J = 6.9 \text{ Hz, } \underline{\text{CH}}-\text{OH}), 2.40\text{--}0.82 \text{ (m, 8H)}$ .

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 125 \text{ MHz})$ :  $\delta[\text{ppm}] = 132.7 \text{ (}\underline{\text{C}}=\text{C}), 126.4 \text{ (}\underline{\text{C}}=\text{C}), 68.3 \text{ (}\underline{\text{CH}}-\text{OH}), 39.6 \text{ (}\underline{\text{CH}}_2), 32.0 \text{ (}\underline{\text{CH}}_2), 26.8 \text{ (}\underline{\text{CH}}), 22.3 \text{ (}\underline{\text{CH}}_2), 21.6 \text{ (}\underline{\text{CH}}_3), 20.5 \text{ (}\underline{\text{CH}}_3), 19.8 \text{ (}\underline{\text{CH}}_3)$ .

### AAV 3: Darstellung von *gem*-Dihydroperoxiden durch Ozonolyse

Es wurden 3 mmol des entsprechenden Alkens in 20 mL etherischer Wasserstoffperoxidlösung (ca. 3 M, 60 mmol) gelöst und eine Spatelspitze Sudanrot hinzugegeben. Daraufhin wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  ein Ozonstrom in die Lösung geleitet, bis sich die Lösung entfärbte. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 mL eiskalter ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel vorsichtig am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie.



**Caran-4,4-dihydroperoxid 183**

Nach AAV 3 wurden 303 mg (2 mmol) 4-Methylencaran **176** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (40 g KG, DCM/MeOH, 99:1) wurden 67.5 mg (0.30 mmol, 17%) **183** als farbloses Öl erhalten (*cis-/trans*-Gemisch).

$R_f = 0.26$  (CyH/EtOAc, 7:3).

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.19$  (br s, 2H,  $\text{OOH}$ ); die weiteren Signale überlagern sich zu stark.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- $d_6$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 114.1$  ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}$ ), 28.9 ( $\text{CH}_3$ ), 24.5 ( $\text{CH}_2$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 19.25 ( $\text{C}_q$ ), 19.18 ( $\text{CH}_3$ ), 18.2 ( $\text{CH}$ ), 14.81 ( $\text{CH}$ ), 14.76 ( $\text{CH}_3$ ); 114.3 ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 36.3 ( $\text{CH}$ ), 28.2 ( $\text{CH}_3$ ), 27.4 ( $\text{CH}_2$ ), 25.1 ( $\text{CH}_2$ ), 22.0 ( $\text{CH}$ ), 19.2 ( $\text{CH}$ ), 18.8 ( $\text{C}_q$ ), 16.6 ( $\text{CH}_3$ ), 14.9 ( $\text{CH}_3$ ).

**(2R, 3R)-5-(1,1-Dihydroperoxyethyl)-2-methylcyclohexanon 184**

Nach AAV 3 wurden 457.4 mg (3 mmol) Dihydrocarvon **131** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (40 g KG, CyH/EtOAc, 1:1) wurden 380 mg (1.86 mmol, 62%) **184** als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.26$  (CyH/EtOAc, 1:1).

Drehwert:  $[\alpha]_D^{24} = -1.1^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), steigt (wahrscheinlich durch Zersetzung) innerhalb von 15 min auf  $+3.9^\circ$ .

HRMS konnte nicht bestimmt werden. Das DHP ist vermutlich zu instabil.

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.26$  (br s, 2H,  $\text{OOH}$ ), 2.42-2.25 (m, 5H), 2.14-2.08 (m, 1H), 2.00-1.87 (m, 1H), 1.71-1.58 (m, 1H), 1.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.95 (d, 3H,  $J = 9.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 212.3$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 112.5 ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 45.2 ( $\text{CH}$ ), 43.4 ( $\text{CH}_2$ ), 42.5 ( $\text{CH}$ ), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 14.9 ( $\text{CH}_3$ ), 14.5 ( $\text{CH}_3$ ).

**(1R, 2R, 3R)-5-(1,1-Dihydroperoxyethyl)-2-methylcyclohexanol 184**

Nach AAV 3 wurden 462 mg (3 mmol) (+)-Dihydrocarveol **177** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (40 g KG, CyH/EtOAc, 3:7) wurden 420 mg (2.04 mmol, 68%) **184** als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.29$  (CyH/EtOAc, 3:7).

Drehwert:  $[\alpha]_D^{24} = -3.1^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Na}^+ [\text{M} + \text{Na}^+]$ : 229.1046  
gef: 229.1045

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 9.53$  (br s, 1H,  $\text{OOH}$ ), 9.50 (br s, 1H,  $\text{OOH}$ ), 3.48 (br s, 1H,  $\text{OH}$ ), 3.15-3.07 (m, 1H,  $\text{CH-OH}$ ), 2.04-1.96 (m, 2H), 1.76-1.67 (m, 2H), 1.45-1.03 (m, 7H), 0.98 (d, 3H,  $J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 113.1$  ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 76.4 ( $\text{CH-OH}$ ), 40.4 ( $\text{CH}$ ), 39.8 ( $\text{CH}$ ), 37.1 ( $\text{CH}_2$ ), 33.5 ( $\text{CH}_2$ ), 27.5 ( $\text{CH}_2$ ), 18.7 ( $\text{CH}_3$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3$ ).

**(1R, 2R, 3R)-2-(1,1-Dihydroperoxyethyl)-5-methylcyclohexanol 185**

Nach AAV 3 wurden 462 mg (3 mmol) (-)-Isopulegol 178 umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (40 g KG, CyH/EtOAc, 1:1) wurden 550 mg (2.67 mmol, 89%) 185 als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.25$  (CyH/EtOAc, 1:1).

Drehwert:  $[\alpha]_D^{22} = -17.42^\circ$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Na}^+ [\text{M} + \text{Na}^+]$ : 229.1046  
gef: 229.1045

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 11.05$  (br s, 1H,  $\text{OOH}$ ), 10.56 (br s, 1H,  $\text{OOH}$ ), 4.69 (br s, 1H,  $\text{OH}$ ), 3.73-3.65 (m, 1H,  $\text{CH-OH}$ ), 2.42-2.13 (m, 3H), 1.61 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.58-1.54 (m, 2H), 1.22-1.01 (m, 3H), 0.92 (d, 3H,  $J = 5.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 114.1$  ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 71.1 ( $\text{CH-OH}$ ), 46.4 ( $\text{CH}$ ), 43.3 ( $\text{CH}_2$ ), 33.6 ( $\text{CH}_2$ ), 31.2 ( $\text{CH}$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2$ ), 21.8 ( $\text{CH}_3$ ), 15.0 ( $\text{CH}_3$ ).

**(1S, 2R, 3R)-2-(1,1-Dihydroperoxyethyl)-5-methylcyclohexanol 186**

Nach AAV 3 wurden 462 mg (3 mmol) (+)-Neoisopulegol 180 umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 6:4) wurden 242 mg (1.17 mmol, 39%) 186 als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.19$  (CyH/EtOAc, 6:4).

Schmelzpunkt: 40-43 °C

Drehwert:  $[\alpha]_D^{22} = -34.0^\circ$  ( $c = 1.0$ , MeOH).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Cl}^- [\text{M} + \text{Cl}^-]$ : 241.0848  
gef: 241.0848

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 4.69$  (br s, 1H,  $\text{CH-OH}$ ), 1.90-1.86 (m, 1H), 1.81-1.68 (m, 3H), 1.60 (qd, 1H,  $J_1 = 12.5$  Hz,  $J_2 = 3.5$  Hz), 1.52-1.46 (m, 1H), 1.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.07-1.01 (m, 1H), 0.93-0.84 (m, 1H), 0.81 (d, 3H,  $J = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 113.6$  ( $\text{C}(\text{OOH})_2$ ), 67.1 ( $\text{CH-OH}$ ), 45.2 ( $\text{CH}$ ), 44.3 ( $\text{CH}_2$ ), 36.2 ( $\text{CH}_2$ ), 27.0 ( $\text{CH}$ ), 22.8 ( $\text{CH}_2$ ), 22.7 ( $\text{CH}_3$ ), 16.9 ( $\text{CH}_3$ ).

**(3*aR*, 6*R*, 7*aS*)-3,6-Dimethyl-3-hydroperoxy-hexahydro-3*H*-benzo[*c*][1,2]dioxol-7*a*-ol 189**

Nach AAV 3 wurden 456 mg (3 mmol) (-)-Isopulegon **179** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, DCM/MeOH, 99:1) wurden 129 mg (0.63 mmol, 21%) **189** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.17$  (DCM/MeOH, 99:1).

Schmelzpunkt: 98-101 °C.

Drehwert:  $[\alpha]_D^{22} = -21.6^\circ$  ( $c = 0.5$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}^+$  [ $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ]: 222.1336

gef: 222.1336

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 10.02$  (br s, 1H,  $\text{OOH}$ ), 4.99 (br s, 1H,  $\text{OH}$ ), 4.66 (dd, 1H,  $J_1 = 12.5$  Hz,  $J_2 = 6.5$  Hz), 2.06-2.02 (m, 1H), 1.98-1.91 (m, 1H), 1.75-1.70 (m, 1H), 1.53 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.50-1.40 (m, 1H), 1.36-1.26 (m, 2H), 1.05-0.99 (m, 1H), 0.93 (d, 3H,  $J = 6.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 125 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 115.7$  ( $\text{C}(\text{OOH})\text{-OO}$ ), 105.4 ( $\text{C}(\text{OH})\text{-OO}$ ), 58.3 ( $\text{CH}$ ), 39.1 ( $\text{CH}_2$ ), 32.6 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}$ ), 26.8 ( $\text{CH}_2$ ), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 14.9 ( $\text{CH}_3$ ).

**Umsetzung von (-)-Pulegon 181 und (+)-cis-Pulegol 182 mit Ozon**

Nach AAV 3 wurden 456 mg (3 mmol) (-)-Pulegon **181** bzw. 462 mg (+)-cis-Pulegol **182** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (40 g KG, CyH/EtOAc, 1:1) wurden 57 mg (0.53 mmol, 18%) bzw. 110 mg (1.02 mmol, 34%) **193** als farbloses Öl erhalten. Weiterhin wurden 300 mg (4.76 mmol, 79%) bzw. 18 mg (0.14 mmol, 5%) **191** als weißer Feststoff erhalten.

**Propan-2,2-dihydroperoxid 193**

$R_f = 0.40$  (CyH/EtOAc, 1:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 9.26 (br s, 2H, OOH), 1.26 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD<sub>3</sub>CN, 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 109.8 (C(OOH)<sub>2</sub>), 20.9 (CH<sub>3</sub>).

**(4R)-4-Methylcyclohexan-1,2-dion 191<sup>[204]</sup>**

$R_f = 0.16$  (CyH/EtOAc, 1:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CD<sub>3</sub>CN, 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 2.37-2.28 (m, 1H), 2.17-2.13 (m, 1H), 1.98-1.90 (m, 1H), 1.70-1.63 (m, 1H), 1.53-1.46 (m, 1H), 0.96 (d, 3H,  $J = 6.5$  Hz, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD<sub>3</sub>CN, 125 MHz):  $\delta$ [ppm] = 176.2 (C=O), 175.4 (C=O), 41.3 (CH<sub>2</sub>), 42.0 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (CH), 19.4 (CH<sub>3</sub>).

**AAV 4: Synthese der 2-substituierten 1,4-Naphthochinone 80**

In 40 mL Wasser wurden 170 mg AgNO<sub>3</sub> (1 mmol) und 4.56 g (20 mmol) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> gelöst und eine Lösung von 1.58 g (10 mmol) 1,4-Naphthochinon **80** und 20 mmol der entsprechenden Carbonsäure in einer 1:1 – Mischung von Acetonitril und Dichlormethan schnell hinzugefügt. Die zweiphasige Mischung wurde für 2 h am Rückfluß erhitzt (Badtemperatur ca. 80°C), auf Raumtemperatur gekühlt und 40 mL DCM hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit 40 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das braune Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt.

**2-Ethyl-1,4-naphthochinon 80b<sup>[205]</sup>**

Nach AAV 4 wurden 1.48 g (20 mmol) Propionsäure umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG, CyH/EtOAc, 95:5) wurden 1.030 g (5.54 mmol, 55%) 2-Ethyl-1,4-naphthochinon **80b** als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.22$  (CyH/EtOAc, 95/5).

Schmelzpunkt: 84-86°C (Lit<sup>[85]</sup>: 87-88°C).

HRMS(ESI): berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> [M + H<sup>+</sup>]: 187.0754

gef: 187.0786

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 8.11\text{--}8.02$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.74–7.68 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.77 (t, 1H,  $J = 1.6$  Hz,  $\text{CH}\text{--}\text{C}=\text{O}$ ), 2.60 (dq, 2H,  $J_1 = 1.6$  Hz,  $J_2 = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.20 (t, 3H,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ );

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 185.23$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 185.18 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 153.1 ( $\text{C}\text{--}\text{CH}_2$ ), 133.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 133.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 133.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.3 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 11.8 ( $\text{CH}_3$ ).

### 2,3-Diethyl-1,4-naphthochinon **198b**<sup>[206]</sup>

Bei dieser Reaktion wurde als Nebenprodukt 2,3-Diethyl-1,4-naphthochinon **198b** (0.568 g, 2.65 mmol, 27%) als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.31$  (CyH/EtOAc, 95:5).

Schmelzpunkt: 64–66°C (Lit<sup>[206]</sup>: 64–66°C).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2^-$  [ $\text{M} - \text{H}^+$ ]: 213.0921

gef: 213.0925

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 8.09\text{--}8.03$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.71–7.65 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 2.65 (q, 4H,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.15 (t,  $J = 7.5$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 185.0$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 148.0 ( $\text{C}\text{--}\text{CH}_2$ ), 133.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 132.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 126.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 20.1 ( $\text{CH}_2$ ), 13.9 ( $\text{CH}_3$ ).

### 2-*t*-Butyl-1,4-naphthochinon **80c**<sup>[207]</sup>:

Nach **AAV 4** wurden 2.04 g (20 mmol) Pivalinsäure umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (150 g KG, CyH/EtOAc, 9:1) wurden 1.314 g (6.14 mmol, 61%) 2-*t*-Butyl-1,4-naphthochinon **80c** als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.53$  (CyH/EtOAc, 9:1).

Schmelzpunkt: 72–74°C (Lit<sup>[85]</sup>: 75–76°C).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2^+$  [ $\text{M} + \text{H}^+$ ]: 215.1067

gef: 215.1071

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 8.11\text{--}7.99$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.75–7.66 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.83 (s, 1H,  $\text{CH}\text{--}\text{C}=\text{O}$ ), 1.30 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 185.9$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $184.9$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $158.3$  ( $\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $133.8$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $133.7$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $133.5$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $133.2$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $131.5$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $126.8$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $125.6$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $35.7$  ( $\text{C}_{\text{q}}$ ),  $20.3$  ( $\text{CH}_3$ ).

### 2-Benzyl-1,4-naphthochinon **80d**<sup>[208]</sup>

Nach **AAV 4** wurden 2.722 g (20 mmol) Phenylelessigsäure umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (150 g KG, CyH/EtOAc, 9:1) wurden 1.200 g (4.84 mmol, 48%) 2-Benzyl-1,4-naphthochinon **80d** als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.50$  (CyH/EtOAc, 9:1).

Schmelzpunkt: 93-94°C (Lit<sup>[209]</sup>: 93°C).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2^+ [\text{M} + \text{H}^+]$ : 249.0910

gef: 249.0916

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 8.12\text{--}8.05$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $7.76\text{--}7.73$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $7.38\text{--}7.26$  (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $6.63$  (s, 1H,  $\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ ),  $3.92$  (s, 2H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 185.1$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $185.0$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $150.9$  ( $\text{C}-\text{CH}_2$ ),  $136.7$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $135.7$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $133.7$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $132.1$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $132.0$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $129.4$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $128.8$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $126.9$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $126.6$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $126.1$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $35.7$  ( $\text{CH}_2$ ).

### 2,3-Dibenzyl-1,4-naphthochinon **198d**<sup>[208]</sup>

Bei dieser Reaktion wurde als Nebenprodukt 2,3-Dibenzyl-1,4-naphthochinon **198d** (0.300 g, 0.89 mmol, 9%) als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.60$  (CyH/EtOAc, 9:1).

Schmelzpunkt: 64-67°C (Lit<sup>[209]</sup>: 80°C).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_2^- [\text{M} - \text{H}^+]$ : 337.1234

gef: 337.1235

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 8.15\text{--}8.09$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $7.76\text{--}7.70$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $7.37\text{--}7.18$  (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $4.12$  (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 185.2$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $146.2$  ( $\text{C}-\text{CH}_2$ ),  $138.0$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $133.6$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $132.1$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ),  $129.3$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $128.7$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $128.6$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $126.5$  ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $32.5$  ( $\text{CH}_2$ ).

**2-Cyclohexyl-1,4-naphthochinon 80e**

Nach **AAV 4** wurden 2.563 g (20 mmol) Cyclohexancarbonsäure umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (150 g KG, CyH/EtOAc, 9:1) wurden 2.000 g (8.33 mmol, 83%) 2-Cyclohexyl-1,4-naphthochinon **80e** als gelber Feststoff erhalten.

$R_f = 0.50$  (CyH/EtOAc, 9:1).

Schmelzpunkt: 80-83°C (Lit.<sup>[85]</sup>: 87-89°C).

HRMS(ESI): berechnet für  $C_{16}H_{15}O_2^+$  [M + H<sup>+</sup>]: 239.1078  
gef: 239.1079

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.13-8.02 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.75-7.69 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 6.73 (d,  $J = 1.1$  Hz, 1H, CH-C=O), 2.97-2.84 (m, 1H, CH), 1.87-1.17 (m, 10H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 185.6 (C=O), 184.7 (C=O), 158.3 (C-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 133.57 (CH<sub>ar</sub>), 133.54 (CH<sub>ar</sub>), 133.0 (CH<sub>ar</sub>), 132.5 (C<sub>ar</sub>), 131.9 (C<sub>ar</sub>), 126.7 (CH<sub>ar</sub>), 125.9 (CH<sub>ar</sub>), 36.7 (CH), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 26.4 (CH<sub>2</sub>), 26.0 (CH<sub>2</sub>).

**2-(Diphenylmethyl)-1,4-naphthochinon 80f<sup>[159]</sup>**

In einem heißen Wasserbad wurden 4.74 g (30 mmol) 1,4-Naphthochinon **195** und 5.52 g (30 mmol) Benzhydrol **199** in 20 mL Essigsäure gelöst und 1 mL 30%ige Schwefelsäure wurde dazugegeben. Nach zwei Stunden hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet. Die gekühlte Reaktionsmischung wurde filtriert und der Niederschlag mit Essigsäure gewaschen, bis nur der gelbe Niederschlag verblieb. Nachdem mit wenig Ethanol gewaschen wurde, wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 8.20 g (25.31 mmol, 84%) eines gelben Feststoffes erhalten.

$R_f = 0.40$  (CyH/EtOAc, 95:5).

Schmelzpunkt: 189-191°C (Lit.<sup>[85]</sup>: 188.5-189°C).

HRMS(ESI): berechnet für  $C_{23}H_{15}O_2^+$  [M - H<sup>+</sup>]: 323.1078  
gef: 323.1078

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.10-8.03 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.77-7.69 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.36-7.16 (m, 10H, CH<sub>ar</sub>), 6.52 (d, 1H,  $J = 1.3$  Hz, CH-C=O), 5.84 (s, 1H, CH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 185.3 (C=O), 184.3 (C=O), 153.6 (C-CHPh<sub>2</sub>), 140.3 (C<sub>ar</sub>), 137.2 (CH<sub>ar</sub>), 133.9 (CH<sub>ar</sub>), 132.2 (C<sub>ar</sub>), 132.0 (C<sub>ar</sub>), 129.1 (CH<sub>ar</sub>), 128.8 (CH<sub>ar</sub>), 127.2

( $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$ ), 127.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$ ), 126.1 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$ ), 50.1 ( $\underline{\text{C}}\text{H}$ ).

### AAV 5: Racemische Epoxidierung von elektronenarmen Alkenen

Nachdem 6 mmol des Alkens vollständig oder teilweise in 20 mL Ethanol gelöst wurden, eventuell unter vorsichtigem Erwärmen, wurde eine Lösung von 0.2 g Natriumcarbonat in 5 mL Wasser sowie 1 mL 30%iges Wasserstoffperoxid hinzugegeben. Die Reaktion wurde gerührt, bis die gelbe Farbe komplett verschwunden war (15 min bis 4 Tage), mit 100 mL Wasser verdünnt und der Niederschlag filtriert und getrocknet.

#### 2-Methyl-2,3-epoxynaphthochinon **81a**<sup>[90]</sup>

Nach **AAV 5** wurden 1.000 g (5.81 mmol) 2-Methylnaphthochinon **80a** für 15 min umgesetzt. Es wurden 831 mg (4.42 mmol, 76%) 2-Methyl-2,3-epoxynaphthochinon **81a** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f$  = 0.27 (CyH/EtOAc, 95:5).

Schmelzpunkt: 97-100°C (Lit.<sup>[85]</sup>: 105.5°C).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_3^+ [\text{M} - \text{H}^+]$ : 187.0401  
gef: 187.0420

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.03-7.90 (m, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.76-7.70 (m, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$ ), 3.85 (s, 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H}$ -O), 1.72 (s, 3H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 191.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 191.7 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 134.5 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$ ), 134.3 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$ ), 132.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 131.9 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 127.4 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$ ), 126.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{ar}}$ ), 61.4 ( $\underline{\text{C}}-\text{O}$ ), 61.3 ( $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{O}$ ), 14.7 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

HPLC: CHIRALPAK AD, Hexan/iPrOH = 95/5, Flußrate = 1.0 mL/min. Retentionszeit: 9.7 min ( -; 2*R*,3*S*) und 10.5 min ( +; 2*S*,3*R*).

#### 2-Ethyl-2,3-epoxynaphthochinon **81b**<sup>[89]</sup>

Nach **AAV 5** wurden 400 mg (2.10 mmol) 2-Ethyl-naphthochinon **80b** für 1 h umgesetzt. Es wurden 300 mg (1.44 mmol, 69%) 2-Ethyl-2,3-epoxynaphthochinon **81b** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f$  = 0.38 (CyH/EtOAc, 95:5).

Schmelzpunkt: 49-50°C (Lit.<sup>[85]</sup>: 49-50°C).

HRMS(ESI): berechnet für  $C_{12}H_9O_3^+$  [ $M - H^+$ ]: 201.0557  
gef: 201.0554

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.02-8.00 (m, 1H,  $\underline{CH}_{ar}$ ), 7.96-7.94 (m, 1H,  $\underline{CH}_{ar}$ ), 7.75-7.73 (m, 2H,  $\underline{CH}_{ar}$ ), 3.87 (s, 1H,  $\underline{CH-O}$ ), 2.34-2.25 (m, 1H), 2.05-1.96 (m, 1H,  $\underline{CH}_2$ ), 1.07 (t, 3H,  $J = 5.7$  Hz,  $\underline{CH}_3$ )

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 192.0 ( $\underline{C=O}$ ), 191.8 ( $\underline{C=O}$ ), 134.6 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 134.3 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 132.5 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 131.9 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 127.4 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 126.8 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 64.6 ( $\underline{C-O}$ ), 59.7 ( $\underline{CH-O}$ ), 21.3 ( $\underline{CH}_2$ ), 8.6 ( $\underline{CH}_3$ ).

HPLC: CHIRALPAK AD, Hexan/iPrOH = 250/1, Flußrate = 1.4 mL/min. Retentionszeit: 21.5 min ( -;  $2S,3R$ ) und 23.2 min ( +;  $2R,3S$ ).

### 2-*t*-Butyl-2,3-epoxynaphthochinon **81c**

Nach **AAV 5** wurden 333 mg (4.64 mmol) 2-*t*-Butylnaphthochinon **80c** für 4 d umgesetzt. Es wurden 121 mg (0.53 mmol, 34%) 2-*t*-Butyl-2,3-epoxynaphthochinon **81c** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.54$  (CyH/EtOAc, 95:5).

Schmelzpunkt: 64-65°C (Lit<sup>[85]</sup>: 65-66°C).

HRMS(ESI): berechnet für  $C_{14}H_{15}O_3^+$  [ $M + H^+$ ]: 231.1016  
gef: 231.1024

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.00-7.8 (m, 2H,  $\underline{CH}_{ar}$ ), 7.76-7.67 (m, 2H,  $\underline{CH}_{ar}$ ), 3.98 (s, 1H,  $\underline{CH-O}$ ), 1.22 (s, 9H,  $\underline{CH}_3$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 192.6 ( $\underline{C=O}$ ), 191.3 ( $\underline{C=O}$ ), 134.5 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 133.92 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 133.87 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 131.1 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 127.6 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 126.1 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 68.2 ( $\underline{C-O}$ ), 58.5 ( $\underline{CH-O}$ ), 32.8 ( $\underline{C}_q$ ), 26.1 ( $\underline{CH}_3$ ).

HPLC: CHIRALPAK AD, Hexan/iPrOH = 99/1, Flußrate = 0.5 mL/min. Retentionszeit: 13.8 min ( -;  $2S,3R$ ) und 15.4 min ( +;  $2R,3S$ ).

### 2-Benzyl-2,3-epoxynaphthochinon **81d**

Nach **AAV 5** wurden 400 mg (1.61 mmol) 2-Benzyl-naphthochinon **80d** für 1 d umgesetzt. Es wurden 280 mg (1.07 mmol, 53%) 2-Benzyl-2,3-epoxynaphthochinon **81d** als weißer Fest-



stoff erhalten.

$R_f = 0.25$  (CyH/EtOAc, 95:5).

Schmelzpunkt: 105-107°C (Lit.<sup>[85]</sup>: 109-110°C).

HRMS(ESI): berechnet für  $C_{17}H_{13}O_3^+$   $[M + H^+]$ : 265.0859  
gef: 265.0862

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.07-8.00 (m, 1H,  $\underline{CH}_{ar}$ ), 7.97-7.90 (m, 1H,  $\underline{CH}_{ar}$ ), 7.79-7.70 (m, 2H,  $\underline{CH}_{ar}$ ), 7.35-7.23 (m, 5H,  $\underline{CH}_{ar}$ ), 3.72 (s, 1H,  $\underline{CH-O}$ ), 3.68 (d,  $J = 14.9$  Hz, 1H,  $\underline{CH_2}$ ), 3.30 (d, 2H,  $J = 14.9$  Hz,  $\underline{CH_2}$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 191.5 ( $\underline{C=O}$ ), 191.4 ( $\underline{C=O}$ ), 134.5 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 134.4 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 133.8 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 132.2 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 131.8 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 130.1 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 128.5 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 127.5 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 126.8 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 63.6 ( $\underline{C-O}$ ), 58.9 ( $\underline{CH-O}$ ), 33.5 ( $\underline{CH_3}$ ).

HPLC: CHIRALPAK AD, Hexan/iPrOH = 95/5, Flußrate = 1.0 mL/min. Retentionszeit: 10.6 min ( +; 2*R*,3*S*) and 13.4 min ( -; 2*S*,3*R*).

## 2-Cyclohexyl-2,3-epoxynaphthochinon **81e**<sup>[89]</sup>

Nach **AAV 5** wurden 400 mg (1.67 mmol) 2-Cyclohexylnaphthochinon **80e** für 1 d umgesetzt. Es wurden 180 mg (0.70 mmol, 42%) 2-Cyclohexyl-2,3-epoxynaphthochinon **81e** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.39$  (CyH/EtOAc, 95:5).

Schmelzpunkt: 74-77°C (Lit.<sup>[85]</sup>: 78-79°C).

HRMS(ESI): berechnet für  $C_{16}H_{15}O_3^-$   $[M - H^+]$ : 255.1027  
gef: 255.1030

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 7.97-7.83 (m, 2H,  $\underline{CH}_{ar}$ ), 7.71-7.63 (m, 2H,  $\underline{CH}_{ar}$ ), 3.84 (s, 1H,  $\underline{CH-O}$ ), 2.51-2.41 (m, 1H,  $\underline{CH}$ ), 1.79-1.66 (m, 5H,  $\underline{CH_2}$ ), 1.41-0.93 (m, 5H,  $\underline{CH_2}$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 192.2 ( $\underline{C=O}$ ), 191.5 ( $\underline{C=O}$ ), 134.4 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 134.1 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 132.8 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 131.1 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 127.4 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 126.5 ( $\underline{CH}_{ar}$ ), 66.6 ( $\underline{C-O}$ ), 58.0 ( $\underline{CH-O}$ ), 34.6 ( $\underline{CH}$ ), 29.0 ( $\underline{CH_2}$ ), 26.4 ( $\underline{CH_2}$ ), 26.0 ( $\underline{CH_2}$ ), 25.9 ( $\underline{CH_2}$ ), 25.7 ( $\underline{CH_2}$ ).

HPLC: CHIRALCEL OD, Hexan/iPrOH = 99/1, Flußrate = 1.0 mL/min. Retentionszeit: 6.9 min ( +; 2*R*,3*S*) und 7.7 min ( -; 2*S*,3*R*) oder CHIRALCEL OJ, Hexan/iPrOH = 99/1, Flußrate = 0.9 mL/min. Retentionszeit: 13.6 min ( -; 2*S*,3*R*) und 19.0 min ( +; 2*R*,3*S*).

**2-(Diphenylmethyl)-2,3-epoxynaphthochinon 81f**

Nach **AAV 5** wurden 500 mg (1.54 mmol) 2-(Diphenylmethyl)naphthochinon **80f** für 1 d umgesetzt. Es wurden 466 mg (1.37 mmol, 89%) 2-(Diphenylmethyl)-2,3-epoxynaphthochinon **81f** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.33$  (CyH/EtOAc, 95:5).

Schmelzpunkt: 123-125°C (Lit<sup>[85]</sup>: 134-135°C). (Die Abweichung wurde vermutlich durch Unreinheiten verursacht)

HRMS(ESI): berechnet für  $C_{23}H_{15}O_3^-$  [ $M - H^+$ ]: 339.1027  
gef: 339.1040

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.02-7.95 (m, 2H,  $CH_{ar}$ ), 7.79-7.73 (m, 2H,  $CH_{ar}$ ), 7.38-7.25 (m, 10H,  $CH_{ar}$ ), 5.35 (s, 1H,  $CHPh_2$ ), 3.56 (s, 1H,  $CH-O$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 191.7 ( $C=O$ ), 190.9 ( $C=O$ ), 138.3 ( $C_{ar}$ ), 138.2 ( $C_{ar}$ ), 134.6 ( $CH_{ar}$ ), 134.4 ( $CH_{ar}$ ), 132.5 ( $C_{ar}$ ), 131.3 ( $C_{ar}$ ), 129.4 ( $CH_{ar}$ ), 128.8 ( $CH_{ar}$ ), 128.3 ( $CH_{ar}$ ), 127.7 ( $CH_{ar}$ ), 127.4 ( $CH_{ar}$ ), 127.1 ( $CH_{ar}$ ), 126.7 ( $CH_{ar}$ ), 64.8 ( $C-O$ ), 57.3 ( $CH-O$ ), 47.6 ( $CH$ ).

HPLC: CHIRALPAK AD, Hexan/iPrOH = 95/5, Flußrate = 1.0 mL/min. Retentionszeit: 11.2 min ( -; 2*R*,3*S*) und 16.3 min ( +; 2*S*,3*R*).

**1,2-trans-Dibenzoyloxiran 204<sup>[95]</sup>**

Nach **AAV 5** wurden 1.000 g (4.24 mmol) 1,2-trans-Dibenzoyl-ethen **202** für 3 h umgesetzt. Es wurden 1.060 g (4.22 mmol, 100%) 1,2-trans-Dibenzoyloxiran **204** als weißer Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 123-125 °C.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.07-8.03 (m, 2H,  $CH_{ar}$ ), 7.68-7.62 (m, 1H,  $CH_{ar}$ ), 7.54-7.48 (m, 2H,  $CH_{ar}$ ), 4.49 (s, 1H,  $CH-O$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 192.1 ( $C=O$ ), 138.3 ( $C_{ar}$ ), 135.0 ( $C_{ar}$ ), 134.5 ( $CH_{ar}$ ), 129.0 ( $CH_{ar}$ ), 128.6 ( $CH_{ar}$ ), 56.3 ( $CH-O$ ).

HPLC: CHIRALCEL OD, Hexan/iPrOH = 95/5, Flußrate = 1.0 mL/min. Retentionszeit: 17.5 min (2*R*,3*R*) und 20.7 min (2*S*,3*S*).

**1-Benzoyl-2-phenyloxiran 203**

Nach **AAV 5** wurden 1.000 g (4.46 mmol) *trans*-Chalcon **201** für 1 d umgesetzt. Es wurden 550 mg eines gelblichen Feststoffs erhalten. Dieser enthielt nur zu ca. 50% das Produkt.

HPLC: CHIRALCEL OD, Hexan/iPrOH = 95/5, Flußrate = 1.0 mL/min. Retentionszeit: 10.4 min und 11.3 min.

**Vitamin-K<sub>1</sub>-oxid 205<sup>[162]</sup>**

1 g (2.2 mmol) Vitamin K<sub>1</sub> wurden in 50 mL Ethanol gelöst und auf 75 °C erwärmt, dazu wurde eine Lösung von 1 g Natriumcarbonat in 2 mL Wasser sowie 1 mL 30%ige Wasserstoffperoxidlösung gegeben. Nachdem bei dieser Temperatur 5 min gerührt wurde, wurde die Lösung abgekühlt, mit 50 mL Wasser verdünnt und mit 2x je 50 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man ein leicht rosafarbenes Öl (800 mg, 1.72 mmol, 77%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 8.00-7.93 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.73-7.67 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 5.12 (t, 1H, *J* = 6.3 Hz, CH=C), 3.24 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 6.9 Hz, *J*<sub>2</sub> = 15.3 Hz, CH<sub>2</sub>-CH=C), 2.43 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 7.2 Hz, *J*<sub>2</sub> = 15.0 Hz, CH<sub>2</sub>-CH=C), 1.96 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>-C=CH), 1.75-1.70 (m, 6H, CH<sub>3</sub>-C-O, CH<sub>3</sub>-C=CH), 1.58-1.00 (m, 19H), 0.89-0.80 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ[ppm] = 193.0 (C=O), 192.1 (C=O), 139.5 (C=CH), 134.1 (CH<sub>ar</sub>), 132.2 (C<sub>ar</sub>), 131.9 (C<sub>ar</sub>), 127.0 (CH<sub>ar</sub>), 116.3 (CH=C<sub>q</sub>), 67.46 (C-O), 65.0 (C-O), 40.0 (CH<sub>2</sub>), 39.3 (CH<sub>2</sub>), 37.34 (CH<sub>2</sub>), 37.25 (CH<sub>2</sub>), 36.7 (CH<sub>2</sub>), 36.6 (CH<sub>2</sub>), 32.7 (CH), 32.6 (CH), 27.9 (CH), 25.6 (CH<sub>2</sub>), 25.2 (CH<sub>2</sub>), 24.8 (CH<sub>2</sub>), 24.4 (CH<sub>2</sub>), 22.7 (CH<sub>3</sub>), 22.6 (CH<sub>3</sub>), 19.7 (CH<sub>3</sub>), 19.6 (CH<sub>3</sub>), 16.4 (CH<sub>3</sub>), 11.8 (CH<sub>3</sub>).

**Vitamin-K<sub>1</sub>-oxid-diol 206<sup>[164]</sup>**

In 5 mL Methanol und wenig DCM wurden 95 mg (0.21 mmol) Vitamin-K<sub>1</sub>-oxid **205** gelöst, im Eisbad gekühlt und unter starkem Rühren 76 mg (2 mmol) Natriumborhydrid zugegeben. Nach 20 min wurde das Eisbad entfernt und weitere 20 min gerührt. Das Methanol wurde am Rotationsverdampfer entfernt, 20 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung dazugegeben, mit 3x je 20 mL DCM extrahiert, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (15 g KG, CyH/EtOAc, 9:1) ergab 95 mg (0.21 mmol, 100%) eines weißlichen, wachsartigen Feststoffs.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 7.55-7.48 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.31-7.25 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 5.09 (t, 1H, *J* = 6.3 Hz, CH=C), 4.67 (d, 1H, *J* = 11.4 Hz), 4.56 (d, 1H, *J* = 11.7 Hz), 3.24 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 9.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 14.7 Hz, CH<sub>2</sub>-CH=C), 2.67 (d, 1H, *J* = 11.7 Hz), 2.57 (d, 1H, *J* = 11.7

Hz), 2.05-1.95 (m, 3H,  $\text{CH}=\text{C}$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}$ ), 1.73 (s, 3H,  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}$ ), 1.59 (s, 3H,  $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}$ ), 1.57-0.98 (m, 19H), 0.88-0.82 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 139.8$  ( $\text{C}=\text{CH}$ ), 135.1 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 117.5 ( $\text{CH}=\text{C}_{\text{q}}$ ), 70.0 ( $\text{CH}-\text{OH}$ ), 68.2 ( $\text{C}-\text{O}$ ), 66.7 ( $\text{CH}-\text{OH}$ ), 65.4 ( $\text{C}-\text{O}$ ), 40.2 ( $\text{CH}_2$ ), 37.4 ( $\text{CH}_2$ ), 37.3 ( $\text{CH}_2$ ), 36.8 ( $\text{CH}_2$ ), 36.7 ( $\text{CH}_2$ ), 32.8 ( $\text{CH}$ ), 32.8 ( $\text{CH}$ ), 28.6 ( $\text{CH}_2$ ), 28.0 ( $\text{CH}$ ), 25.4 ( $\text{CH}_2$ ), 24.8 ( $\text{CH}_2$ ), 24.4 ( $\text{CH}_2$ ), 22.8 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7 ( $\text{CH}_3$ ), 19.7 ( $\text{CH}_3$ ), 19.6 ( $\text{CH}_3$ ), 16.3 ( $\text{CH}_3$ ), 16.0 ( $\text{CH}_3$ ).

HPLC: CHIRALPAK AD, Hexan/iPrOH = 95/5, Flußrate = 1.0 mL/min. Retentionszeit: 9.3 min und 10.6 min.

#### AAV 6: Epoxidierung von elektronenarmen Alkenen, analytischer Maßstab

Unter Argonatmosphäre wurden 0.02 mmol des Dihydroperoxids in 5 mL trockenem Lösungsmittel (Toluol) gelöst und 100 mg 4 Å Molsieb zugegeben. Es wurde auf -40 - -50 °C heruntergekühlt und bei dieser Temperatur zunächst 100  $\mu\text{L}$  (0.02 mmol) einer 0.2 M Lösung der Base (DBU) im Lösungsmittel sowie nach 10 min 100  $\mu\text{L}$  einer 0.2 M Lösung von 2-Methylnaphthochinon **80a** im Lösungsmittel zugegeben. Die Lösung wurde für weitere 60 min bei dieser Temperatur gerührt und dann in den Tiefkühlschrank (-30°C) gestellt. Nach 3 d wurde die Reaktionsmischung auf 20 mL Wasser gegossen, mit 2x je 20 mL DCM extrahiert, die organischen Phasen getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Analyse erfolgte mittels HPLC mit chiraler Phase.

#### AAV 7: Epoxidierung von elektronenarmen Alkenen, präparativer Maßstab

Unter Argonatmosphäre wurden 93 mg (0.4 mmol) 3,3-Dihydroperoxy-4-(hydroxymethyl)- $\beta$ -thujan **164** in 50 mL trockenem DCM gelöst und 1 g 4 Å Molsieb zugegeben. Es wurde auf -40 bis -50 °C heruntergekühlt und bei dieser Temperatur zunächst 60.8 mg (0.4 mmol) DBU sowie nach 10 min 0.2 mmol des Naphthochinons in 1 mL trockenem DCM zugegeben. Die Lösung wurde für weitere 60 min bei dieser Temperatur gerührt und dann in einem Kryostaten (-20 °C) weitergerührt. Nach 1 d wurde die Reaktionsmischung über Celite® filtriert, mit 50 mL Wasser gewaschen, die wässrige Phase mit 50 mL Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Substanzen wurden mittels Säulenchromatographie (15 g KG, CyH/EtOAc, 99:1, 98:2 oder 95:5) gereinigt.

Tabelle 27: Drehwerte und CD-Banden der synthetisierten Epoxynaphthochinone **81**

Epoxynaphthochinon	$[\alpha]_D^{22}$	$[\alpha]_{436}^{22[85]}$	CD [mdeg] ( $\lambda$ [nm], c [g/L])
<b>81a</b>	0° (c = 1, CHCl <sub>3</sub> )	-72° (c = 1, CHCl <sub>3</sub> )	-10.20 (358, 1.0)
<b>81b</b>	+2° (c = 0.5, CHCl <sub>3</sub> )	-41° (c = 0.5, CHCl <sub>3</sub> )	-14.35 (345, 1.9)
<b>81c</b>	0° (c = 0.5, CHCl <sub>3</sub> )	+1.2° (c = 0.5, CHCl <sub>3</sub> )	-126.6 (344, 2.5)
<b>81d</b>	+5.3° (c = 0.3, CHCl <sub>3</sub> )	-15.3° (c = 0.3, CHCl <sub>3</sub> )	-8.36 (344, 1.8)
<b>81e</b>	+20.9° (c = 1, CHCl <sub>3</sub> )	+2.4° (c = 1, CHCl <sub>3</sub> )	-21.41 (338, 1.9)
<b>81f</b>	-47° (c = 0.5, CHCl <sub>3</sub> )	-143° (c = 0.5, CHCl <sub>3</sub> )	-15.43 (339, 1.7)

### Umsatz des Hydroxymethylthujons mit Wasserstoffperoxid/CSA und 2-Methylnaphthochinon **81a**

In 2 mL Diethylether wurden 1.8 g (10 mmol) 4-(Hydroxymethyl)-thujon **138** gelöst und im Eisbad 4 mL 70%iges Wasserstoffperoxid sowie 25 mg (0.1 mmol) CSA dazugegeben. Die Reaktion wurde 3 d gerührt, mit 30 mL Wasser verdünnt, mit 3x je 20 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 20 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde sodann in 150 mL trockenem DCM wieder gelöst, 5 g zerstoßenes 4 Å Molsieb dazugegeben, auf -40°C gekühlt und 10 min gerührt. Bei dieser Temperatur wurden zunächst 608 mg (4.00 mmol) DBU sowie nach 10 min 344 mg (2.00 mmol) 2-Methyl-1,4-naphthochinon **81a** in 5 mL trockenem DCM zugegeben. Die Lösung wurde für weitere 60 min bei dieser Temperatur gerührt und dann in einem Kryostaten (-20°C) weitergerührt. Nach 1 d wurde die Reaktionsmischung über Celite ® filtriert, mit 50 mL ges. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, die wässrige Phase mit 2x je 40 mL Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Substanzen wurden mittels Säulenchromatographie (170 g KG, CyH/EtOAc, 95:5 - 0:1) gereinigt. Es wurden 356 mg (1.89 mmol, 95%) eines weißen Feststoffs erhalten (**81a**, 62% ee). Weiterhin konnten 1.196 g (6.56 mmol, 66%) 4-(Hydroxymethyl)-thujon **138** wiedergewonnen werden sowie 190 mg (0.96 mmol, 10%) eines Gemisches, bei dem es sich hauptsächlich um das Lacton **171** handelte.

### 3-(4-Chlorphenyl)acrylsäureethylester **209b**<sup>[171]</sup>

In einen Schlenkkolben wurden 0.42 g (10 mmol) trockenes LiCl und 30 mL trockenes Acetonitril gegeben. Nachdem auf 0°C gekühlt wurde, wurden 2.240 g (10 mmol) Triethylphosphonoacetat, gelöst in 30 mL Acetonitril, und 1.405 g (10 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd **208b** hinzugegeben, gefolgt nach 5 min von 1.670 g (11 mmol) DBU. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Sie wurde

dann mit 40 mL Diethylether verdünnt, mit 4x je 25 mL ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung sowie 3x je 20 mL ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG,  $\text{CyH}/\text{Et}_2\text{O}$ , 7:3) wurden 1.600 g (7.60 mmol, 76%) **209b** als gelbliches Öl erhalten.

$R_f = 0.64$  ( $\text{CyH}/\text{Et}_2\text{O}$ , 7:3).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 7.51$  (d, 1H,  $J = 15.9$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.33-7.31 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.24-7.21 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.29 (d, 1H,  $J = 15.9$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 4.17 (q, 2H,  $J = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.24 (t, 3H,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 166.2$  ( $\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ ), 142.7 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 135.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 118.5 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 60.2 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ).

### 3-(2-Naphthyl)acrylsäureethylester **209c**<sup>[171]</sup>

In einen Schlenkkolben wurden 1.40 g (33.1 mmol) trockenes  $\text{LiCl}$  und 100 mL trockenes Acetonitril gegeben. Nachdem auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt wurde, wurden 6.75 g (30.1 mmol) Triethylphosphonoacetat, gelöst in 100 mL Acetonitril, und 4.70 g (30.1 mmol) 2-Naphthaldehyd **208c** hinzugegeben, gefolgt nach 5 min von 4.58 g (30.1 mmol) DBU. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Sie wurde dann mit 150 mL Diethylether verdünnt, mit 4x je 20 mL ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung sowie 3x je 20 mL ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (85 g KG,  $\text{CyH}/\text{Et}_2\text{O}$ , 7:3) wurden 5.12 g (22.6 mmol, 75%) **209b** als gelbliches Öl erhalten.

$R_f = 0.64$  ( $\text{CyH}/\text{Et}_2\text{O}$ , 7:3).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 8.54$  (d, 1H,  $J = 15.8$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 8.17-7.36 (m, 7H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.52 (d, 1H,  $J = 15.8$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 4.34 (q, 2H,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.38 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 166.8$  ( $\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ ), 141.4 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 133.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.4 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 130.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 124.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 123.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 120.8 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 60.6 ( $\text{CH}_2$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3$ ).

### 5-Phenyl-2-pentensäureethylester **209g**<sup>[172]</sup>

Zu einer eisgekühlten Lösung von 3.40 g (15.0 mmol) Triethylphosphonoacetat in 25 mL trockenem DCM wurden tropfenweise 2.31 g (15.2 mmol) DBU gegeben, 30 min gerührt und 2.0 g (15.0 mmol) Dihydrozimtaldehyd **208g** dazugegeben. Nach 16 h wurde mit 20 mL 1 M Salzsäure neutralisiert, die organische Phase abgetrennt und mit 3x je 50 mL 1 M Salzsäure

sowie 2x je 50 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Nach Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Einengen erfolgte die Reinigung säulenchromatographisch (85 g KG, CyH/EtOAc, 8:2), wobei 2.30 g (11.3 mmol, 75%) eines hellgelben Öls erhalten wurden.

R<sub>f</sub> = 0.64 (CyH/Et<sub>2</sub>O, 7:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 7.32 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>ar</sub>), 7.25-7.20 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.03 (td, 1H, *J*<sub>1</sub> = 7.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 15.5 Hz, CH=CH), 5.87 (d, 1H, *J* = 15.8 Hz, CH=CH), 4.21 (q, 2H, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.80 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.55 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.31 (t, 3H, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ[ppm] = 171.5 (C(=O)-O), 148.1 (CH=CH), 140.2 (C<sub>ar</sub>), 128.5 (CH<sub>ar</sub>), 128.3 (CH<sub>ar</sub>), 126.2 (CH<sub>ar</sub>), 121.8 (CH=CH), 60.2 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 34.3 (CH<sub>2</sub>), 33.9 (CH<sub>2</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>).

### 3-(4-Chlorphenyl)allylalkohol 210b<sup>[171]</sup>

Eine Lösung von 1.474 g (7 mmol) 3-(4-Chlorphenyl)acrylsäureethylester **209b** in 70 mL trockenem Toluol wurde auf -78 °C gekühlt, dann 20 mL (20 mmol) einer 1M DIBAL-H-Lösung in Hexan langsam zugegeben. Nach 2 h wurde auf Raumtemperatur erwärmt, mit 70 mL DCM verdünnt und 10 mL einer ges. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung zugegeben. Die Mischung wurde getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), das Lösungsmittel verdampft und säulenchromatographisch (CyH/Et<sub>2</sub>O, 7:3) gereinigt. Man erhielt 800 mg (4.74 mmol, 68%) eines leicht gelblichen Feststoffs.

R<sub>f</sub> = 0.32 (CyH/Et<sub>2</sub>O, 7:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ[ppm] = 7.26-7.20 (m, 4H, CH<sub>ar</sub>), 6.51 (d, 1H, *J* = 15.9 Hz, CH=CH), 6.27 (dt, 1H, *J*<sub>1</sub> = 15.9 Hz, *J*<sub>2</sub> = 5.4 Hz, CH=CH), 4.27 (d, 2H, *J* = 5.7 Hz, CH<sub>2</sub>-OH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ[ppm] = 135.0 (C<sub>ar</sub>), 133.0 (C<sub>ar</sub>), 129.4 (CH=CH), 129.0 (CH=CH), 128.6 (CH<sub>ar</sub>), 127.5 (CH<sub>ar</sub>), 63.1 (CH<sub>2</sub>-OH).

### 3-(1-Naphthyl)allylalkohol 210c<sup>[171]</sup>

Eine Lösung von 2.30 g (10 mmol) 3-(4-Chlorphenyl)acrylsäureethylester **209c** in 70 mL trockenem Toluol wurde auf -78 °C gekühlt, dann 20 mL (20 mmol) einer 1M DIBAL-H-Lösung in Hexan langsam zugegeben. Nach 2 h wurde auf Raumtemperatur erwärmt, mit 70 mL DCM verdünnt und 10 mL einer ges. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung zugegeben. Die Mischung wurde getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), das Lösungsmittel verdampft und säulenchromatographisch (CyH/Et<sub>2</sub>O, 1:1) gereinigt. Man erhielt 1.22 g (6.62 mmol, 66%) eines leicht gelblichen Öls.

R<sub>f</sub> = 0.47 (CyH/Et<sub>2</sub>O, 1:1).



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 8.22-7.32 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ +  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 6.49-6.43 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 4.50-4.48 (m, 2H,  $J$  = 12.8 Hz,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 3.16 (br s, 1H, OH).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 134.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.8 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 124.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 123.9 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 66.8 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ).

### AAV 8: Grignardreaktion der ungesättigten Ester

Unter Argonatmosphäre wurden 15.61 mmol Ester **209** in 25 mL trockenem Diethylether gelöst, tropfenweise mit 15 mL (45 mmol) 3 M Methylmagnesiumiodidlösung in Diethylether versetzt und 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde auf 50 g Eis gegossen, ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung dazugegeben, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat (ca. 300 mL) und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit 2x je 30 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt.

#### 2-Methyl-4-phenyl-3-buten-2-ol **210d**<sup>[210]</sup>

Nach AAV 8 wurden 2.531 g (15.61 mmol) 3-Phenylacrylsäuremethylester **209a** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/EtOAc, 8:2) wurden 1.918 g (11.84 mmol, 76%) **210d** als gelbes Öl erhalten, welches im Tiefkühlschrank erstarrt.

$R_f$  = 0.36 (CyH/EtOAc, 8:2).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$ [ppm] = 7.43-7.23 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.62 (d, 1H,  $J$  = 16.1 Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 6.38 (d, 1H,  $J$  = 16.1 Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 1.83 (br s, 1H, OH), 1.45 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$ [ppm] = 137.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 136.9 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 128.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 71.0 ( $\text{C-OH}$ ), 29.6 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 2-Methyl-4-(4-chlorphenyl)-3-buten-2-ol **210e**<sup>[211]</sup>

Nach AAV 8 wurden 5.23 g (24.85 mmol) 3-(4-Chlorphenyl)acrylsäureethylester **209b** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/EtOAc, 8:2) wurden 1.530 g (7.78 mmol, 31%) **210e** als gelber Feststoff erhalten.

$R_f$  = 0.23 (CyH/EtOAc, 8:2).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta$ [ppm] = 7.38-7.28 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 6.87 (d, 1H,  $J$  = 16.1 Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 6.35 (d, 1H,  $J$  = 16.1 Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 1.44 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$ [ppm] = 138.2 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 135.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.3 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.3 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 71.0 ( $\text{C-OH}$ ), 29.9 ( $\text{CH}_3$ ).



**2-Methyl-4-(1-naphthyl)-3-buten-2-ol 210f**<sup>[212]</sup>

Nach **AAV 8** wurden 2.230 g (9.87 mmol) 3-Naphthylacrylsäureethylester **209c** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/EtOAc, 8:2) wurden 1.452 g (6.85 mmol, 69%) **210d** als weißer Feststoff erhalten.

$R_f = 0.36$  (CyH/EtOAc, 8:2).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 8.16\text{--}8.13$  (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.88–7.85 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.80–7.77 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.60–7.40 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 6.39 (d, 1H,  $J = 15.8$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 1.75 (br s, 1 H, OH), 1.52 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 140.9$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 134.7 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 133.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.7 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 125.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 123.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 123.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 123.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 71.3 ( $\text{C-OH}$ ), 28.9 ( $\text{CH}_3$ ).

**2-Methyl-6-phenyl-3-hexen-2-ol 210g**<sup>[213]</sup>

Nach **AAV 8** wurden 1.52 g (7.45 mmol) 3-Phenylacrylsäuremethylester **209g** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/EtOAc, 8:2) wurden 0.68 g (3.58 mmol, 48%) **210g** als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.36$  (CyH/EtOAc, 8:2).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 7.34\text{--}7.31$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.24–7.21 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.66–5.70 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 2.74 (t, 2H,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 2.39 (t, 2H,  $J = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 141.8$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 138.7 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 128.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.8 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 70.6 ( $\text{C-OH}$ ), 35.8 ( $\text{CH}_2$ ), 34.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}_3$ ).

**AAV 9: Racemische Epoxidierung der Allylalkohole**

In 3 mL Diethylether wurden 1.42 mmol des Allylalkohols **210** gelöst und anschließend 0.456 g (1.46 mmol) 55%ige *m*-Chlorperbenzoesäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 d im Kühlschrank (4 °C) gelagert, mit 40 mL Diethylether verdünnt, mit 3x je 25 mL ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde außerdem eine säulenchromatographische Reinigung durchgeführt.

**3-Phenylglycidol 211a**

HPLC: (R, R)-Whelk O1, Hexan/iPrOH = 9/1, Flußrate = 0.7 mL/min. Retentionszeit: 8.9 min (–, 2*S*, 3*S*) und 10.8 min (+, 2*R*, 3*R*).

**3-(4-Chlorphenyl)-2,3-epoxyallylalkohol 211b<sup>[174]</sup>**

Nach AAV 9 wurden 200 mg (1.19 mmol) 3-(4-Chlorphenyl)-allylalkohol **210b** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (DCM/EtOAc, 99:1) wurden 216 mg (1.17 mmol, 97%) **211b** als gelbliches Öl erhalten.

$R_f = 0.45$  (DCM/EtOAc, 99:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 7.28\text{--}7.25$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.17–7.14 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.02–3.72 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 3.86 (d, 1H,  $J = 2.1$  Hz,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{-CH-O}$ ), 3.27 (br s, 1H,  $\text{OH}$ ), 3.15 (dt, 1H,  $J_1 = 7.5$  Hz,  $J_2 = 2.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-CH-O}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 135.1$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 133.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 62.8 ( $\text{CH-O}$ ), 61.2 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 55.1 ( $\text{CH-O}$ ).

HPLC: CHIRALPAK AS, Hexan/iPrOH = 9/1, Flußrate = 1.5 mL/min. Retentionszeit: 7.1 min (+, 2*R*, 3*R*) und 9.4 min (–, 2*S*, 3*S*).

**3-(1-Naphthyl)-2,3-epoxyallylalkohol 211c<sup>[214]</sup>**

Nach AAV 9 wurden 200 mg (1.09 mmol) 3-(1-Naphthyl)-allylalkohol **210c** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/EtOAc, 1:1) wurden 203 mg (1.02 mmol, 93%) **211c** als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.46$  (CyH/EtOAc, 1:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 8.16$  (d, 1H,  $J = 8.4$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.92–7.45 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.65 (s, 1H,  $\text{CH-O}$ ), 4.23–3.97 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 3.39 (br s, 1H,  $\text{OH}$ ), 3.28 (d, 1H,  $J = 2.1$  Hz,  $\text{CH-O}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 133.3$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.3 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 123.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 122.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 62.0 ( $\text{CH-O}$ ), 61.5 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 54.1 ( $\text{CH-O}$ ).

HPLC: Whelk O1, Hexan/iPrOH = 9/1, Flußrate = 0.7 mL/min. Retentionszeit: 12.2 min (+) und 14.0 min (–).

**2-Methyl-4-phenyl-3,4-epoxybutan-2-ol 211d<sup>[215]</sup>**

Nach AAV 9 wurden 200 mg (1.23 mmol) 2-Methyl-4-phenyl-3-buten-2-ol **210d** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/EtOAc, 9:1) wurden 180 mg (1.01 mmol, 82%) **211d** als gelbliches Öl erhalten.

$R_f = 0.24$  (DCM/EtOAc, 98:2).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 7.39\text{--}7.26$  (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 3.96 (d, 1H,  $J = 2.1$  Hz,  $\text{CH-O}$ ).

O), 3.01 (d, 1H,  $J = 2.1$  Hz,  $\text{CH-O}$ ), 1.96 (br s, 1H,  $\text{OH}$ ), 1.39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 137.0$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 68.6 ( $\text{CH-O}$ ), 68.0 ( $\text{C-OH}$ ), 55.4 ( $\text{CH-O}$ ), 27.8 ( $\text{CH}_3$ ), 25.0 ( $\text{CH}_3$ ).

HPLC: CHIRALPAK AS, Hexan/iPrOH = 9/1, Flußrate = 1.5 mL/min. Retentionszeit: 3.8 min (+) und 7.1 min (-).

### 2-Methyl-4-(4-chlorphenyl)-3,4-epoxybutan-2-ol **211e**

Nach **AAV 9** wurden 200 mg (1.02 mmol) 2-Methyl-4-phenyl-3-buten-2-ol **210d** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (DCM/MeOH, 99:1) wurden 124 mg (0.58 mmol, 57%) **211e** als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.25$  (DCM/MeOH, 99:1).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}^-$  [ $\text{M} + \text{Cl}^-$ ]: 211.0531

gef: 211.0556

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 5300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 7.38\text{--}7.31$  (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 3.92 (s, 1H,  $\text{CH-O}$ ), 3.00 (s, 1H,  $\text{CH-O}$ ), 1.26 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 136.5$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 132.8 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 68.3 ( $\text{CH-O}$ ), 67.6 ( $\text{C-OH}$ ), 53.9 ( $\text{CH-O}$ ), 25.7 ( $\text{CH}_3$ ), 24.5 ( $\text{CH}_3$ ).

HPLC: CHIRALPAK AS, Hexan/iPrOH = 95/5, Flußrate = 1.0 mL/min. Retentionszeit: 9.7 min und 11.6 min.

### 2-Methyl-4-(1-naphthyl)-3,4-epoxybutan-2-ol **211f**

Nach **AAV 9** wurden 300 mg (1.42 mmol) 2-Methyl-4-(1-naphthyl)-3-buten-2-ol **210f** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/EtOAc, 1:1) wurden 233 mg (1.02 mmol, 70%) **211f** als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.85$  (CyH/EtOAc, 1:1).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2^-$  [ $\text{M} - \text{H}^+$ ]: 227.1072

gef: 227.1113

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 8.13\text{--}8.08$  (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.91-7.88 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.82-7.79 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.62-7.37 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.46 (d, 1H,  $J = 2.3$  Hz,  $\text{CH-O}$ ), 3.00 (d, 1H,  $J = 2.3$  Hz,  $\text{CH-O}$ ), 1.46 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 133.2 (\underline{\text{C}}_{\text{ar}})$ ,  $133.0 (\underline{\text{C}}_{\text{ar}})$ ,  $131.1 (\underline{\text{C}}_{\text{ar}})$ ,  $128.7 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_{\text{ar}})$ ,  $128.1 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_{\text{ar}})$ ,  $126.4 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_{\text{ar}})$ ,  $126.0 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_{\text{ar}})$ ,  $125.2 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_{\text{ar}})$ ,  $122.8 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_{\text{ar}})$ ,  $122.1 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_{\text{ar}})$ ,  $68.3 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}\text{-O})$ ,  $68.0 (\underline{\text{C}}\text{-OH})$ ,  $53.9 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}\text{-O})$ ,  $27.9 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_3)$ ,  $25.3 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_3)$ .

HPLC: CHIRALPAK AD, Hexan/iPrOH = 9/1, Flußrate = 1.0 mL/min. Retentionszeit: 8.0 min (+) und 11.0 min (-).

### 2-Methyl-6-phenyl-3,4-epoxyhexan-2-ol **211g**

Nach **AAV 9** wurden 190 mg (1.01 mmol) 2-Methyl-6-phenyl-3-hexen-2-ol **210g** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/EtOAc, 75:25) wurden 140 mg (0.68 mmol, 67%) **211g** als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.36$  (CyH/EtOAc, 75:25).

HRMS(ESI): berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na}^+ [\text{M} + \text{Na}^+]$ : 229.1204  
gef: 229.1244

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 7.34\text{-}7.30$  (m, 2H,  $\underline{\text{C}}_{\text{H}}_{\text{ar}}$ ),  $7.25\text{-}7.21$  (m, 3H,  $\underline{\text{C}}_{\text{H}}_{\text{ar}}$ ),  $3.05$  (td, 1H,  $J_1 = 4.0$  Hz,  $J_2 = 6.0$  Hz,  $\underline{\text{C}}_{\text{H}}_2\text{-}\underline{\text{C}}_{\text{H}}\text{-O}$ ),  $2.86\text{-}2.77$  (m, 2H,  $\underline{\text{C}}_{\text{H}}_2$ ),  $2.70$  (d, 1H,  $J = 4.0$  Hz,  $\underline{\text{C}}_{\text{H}}\text{-O}$ ),  $1.96\text{-}1.88$  (m, 2H,  $\underline{\text{C}}_{\text{H}}_2$ ),  $1.39$  (s, 3H,  $\underline{\text{C}}_{\text{H}}_3$ ),  $1.31$  (s, 3H,  $\underline{\text{C}}_{\text{H}}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 141.1 (\underline{\text{C}}_{\text{ar}})$ ,  $128.5 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_{\text{ar}})$ ,  $128.4 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_{\text{ar}})$ ,  $126.1 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_{\text{ar}})$ ,  $67.6 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}\text{-O})$ ,  $66.2 (\underline{\text{C}}\text{-OH})$ ,  $55.2 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}\text{-O})$ ,  $33.3 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_2)$ ,  $32.3 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_2)$ ,  $27.6 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_3)$ ,  $26.9 (\underline{\text{C}}_{\text{H}}_3)$ .

HPLC: CHIRALPAK AD, Hexan/iPrOH = 95/5, Flußrate = 1.0 mL/min. Retentionszeit: 12.0 min (-) und 13.8 min (+).

### 1-Benzylloxy-2,3-epoxy-3-methylbutan **212**<sup>[216]</sup>

In 25 ml trockenem THF wurden 511 mg (5 mmol) 1,1-Dimethylglycidol **211h** gelöst und unter Eiskühlung 240 mg (10 mmol) Natriumhydrid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 54 mg (0.15 mmol) Tetrabutylammoniumiodid sowie 1.710 g (10 mmol) Benzylbromid zugegeben und für 22 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch auf 20 mL ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gegossen und mit 40 mL Diethylether extrahiert, die organische Phase getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel vorsichtig unter leichtem Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (25 g KG, DCM) ergab 121 mg (0.63 mmol, 13%) **212** als gelbliches Öl.

$R_f = 0.26$  (DCM).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 7.36\text{--}7.26$  (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.63 (d, 1H,  $J = 11.7$  Hz,  $\text{Ph-CH}_2\text{-O}$ ), 4.52 (d, 1H,  $J = 12.0$  Hz,  $\text{Ph-CH}_2\text{-O}$ ), 3.67 (dd, 1H,  $J_1 = 4.8$  Hz,  $J_2 = 11.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.56 (dd, 1H,  $J_1 = 6.0$  Hz,  $J_2 = 11.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.00 (dd, 1H,  $J_1 = 5.1$  Hz,  $J_2 = 5.7$  Hz,  $\text{CH-O}$ ), 1.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 137.8$  ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.68 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.65 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 73.1 ( $\text{Ph-CH}_2\text{-O}$ ), 68.8 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 62.0 ( $\text{CH-O}$ ), 57.6 ( $\text{C-O}$ ), 24.6 ( $\text{CH}_3$ ), 18.7 ( $\text{CH}_3$ ) .

HPLC: CHIRALCEL OJ, Hexan/iPrOH = 9/1, Flußrate = 0.2 mL/min. Retentionszeit: 15.0 min (Minderenantiomere) und 20.0 min (Hauptenantiomere).

## 2-Benzyl-2-methyl-3-buten **213**<sup>[217]</sup>

In 25 ml trockenem THF wurden 431 mg (5 mmol) Isoprenalkohol **210h** gelöst und unter Eiskühlung 120 mg (5 mmol) Natriumhydrid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 54 mg (0.15 mmol) Tetrabutylammoniumiodid sowie 855 mg (5 mmol) Benzylbromid zugegeben und für 22 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch auf 20 mL ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gegossen und mit 40 mL Diethylether extrahiert, die organische Phase getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel vorsichtig unter leichtem Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (25 g KG, DCM) ergab 150 mg (0.85 mmol, 17%) **213** als gelbliches Öl.

$R_f = 0.95$  (DCM).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 7.41\text{--}7.25$  (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 5.98 (ddd, 1H,  $J_1 = 0.6$  Hz,  $J_2 = 10.8$  Hz,  $J_3 = 17.7$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.28–5.19 (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 4.42 (s, 2H,  $\text{Ph-CH}_2\text{-O}$ ), 1.41 (d, 6H,  $J = 0.9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 143.9$  ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 139.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 114.0 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ), 75.6 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 64.9 ( $\text{C-O}$ ), 26.0 ( $\text{CH}_3$ ) .

## AAV 10: Epoxidierung von Allylalkoholen, analytischer Maßstab

Unter Argonatmosphäre wurden 0.02 mmol des Dihydroperoxids in 5 mL trockenem Lösungsmittel (DCM) gelöst. Es wurde auf  $-40$  –  $-50$  °C heruntergekühlt und bei dieser Temperatur zunächst 100  $\mu\text{L}$  (0.02 mmol) einer 0.2 M Lösung des Katalysators ( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ) im Lösungsmittel sowie nach 30 min 100  $\mu\text{L}$  einer 0.2 M Lösung des Allylalkohols im Lösungsmittel zugegeben. Die Lösung wurde für weitere 60 min bei dieser Temperatur ge-

rührt und dann in den Tiefkühlschrank ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) gestellt. Nach 3 d wurde die Reaktionsmischung auf 20 mL Wasser gegossen, mit 2x je 20 mL DCM extrahiert, die organischen Phasen getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Analyse erfolgte mittels HPLC mit chiralen Phasen.

### AAV 11: Epoxidierung von Allylalkoholen, präparativer Maßstab

Unter Argonatmosphäre wurden 93 mg (0.4 mmol) 3,3-Dihydroperoxy-4-(hydroxymethyl)- $\beta$ -thujan **164** in 20 mL trockenem DCM (bzw. DMF bei **210a**, **b** und **c**) gelöst. Es wurde auf  $-40$  -  $-50^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt und bei dieser Temperatur zunächst 56.8 mg (0.2 mmol)  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  sowie nach 30 min 0.2 mmol des Allylalkohols in 1 mL trockenem DCM zugegeben. Die Lösung wurde für weitere 60 min bei dieser Temperatur gerührt und dann in einem Kryostaten ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) weitergerührt. Nach 1 d wurde die Reaktionsmischung mit 40 mL DCM verdünnt, mit 60 mL einer ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, die wässrige Phase mit 40 mL Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen noch einmal mit 40 mL einer ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Substanzen wurden mittels Säulenchromatographie (15 g KG, CyH/EtOAc, 9:1, bzw. DCM/EtOAc, 99.5:0.5), z. T. mehrfach, gereinigt.

Tabelle 28: Drehwerte der synthetisierten Epoxyallylalkohole **211**

Epoxy-naphthochinon	$[\alpha]_{\text{D}}^{22}$
<b>211b</b>	$+16.8^{\circ}$ ( $c = 0.65$ , $\text{CHCl}_3$ )
<b>211c</b>	$-19.8^{\circ}$ ( $c = 0.94$ , $\text{CHCl}_3$ )
<b>211d</b>	$+4.4^{\circ}$ ( $c = 1.14$ , $\text{CHCl}_3$ )
<b>211f</b>	$-16.5^{\circ}$ ( $c = 0.97$ , $\text{CHCl}_3$ )
<b>211g</b>	$2.6^{\circ}$ ( $c = 0.46$ , $\text{CHCl}_3$ )

### Epoxidierung von Isoprenalkohol **210h**

Unter Argonatmosphäre wurden 93 mg (0.4 mmol) 3,3-Dihydroperoxy-4-(hydroxymethyl)- $\beta$ -thujan **164** in 20 mL trockenem DCM gelöst. Es wurde auf  $-40$  -  $-50^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt und bei dieser Temperatur zunächst 56.8 mg (0.2 mmol)  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  sowie nach 30 min 17.2 mg (0.2 mmol) Isoprenalkohol zugegeben. Die Lösung wurde für weitere 60 min bei dieser Temperatur gerührt und dann in einem Tiefkühlschrank ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) gestellt. Nach 9 d wurde die Reaktionsmischung mit 40 mL einer ges. NaF-Lösung gewaschen, die wässrige Phase mit 2x je 40 mL Dichlormethan extrahiert, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel unter vermin-

derdem Druck entfernt. Der Umsatz wurde gaschromatographisch bestimmt.

Das Produkt wurde in 20 mL trockenem THF gelöst und unter Eiskühlung 72 mg (3 mmol) Natriumhydrid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 54 mg (0.15 mmol) Tetrabutylammoniumiodid sowie 513 mg (3 mmol) Benzylbromid zugegeben und für 22 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch auf 20 mL Wasser gegossen, die organische Phase getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel vorsichtig unter leichtem Vakuum entfernt. Der *ee* wurde mittels HPLC bestimmt.

### **Umsatz des Hydroxymethylthujons mit Wasserstoffperoxid/CSA und 2-Methyl-4-phenyl-3-buten-2-ol **210d****

In 2 mL Diethylether wurden 1.82 g (10 mmol) 4-(Hydroxymethyl)-thujon **138** gelöst und im Eisbad 4 mL 70%iges Wasserstoffperoxid sowie 25 mg (0.1 mmol) CSA dazugegeben. Die Reaktion wurde 3 d gerührt, mit 30 mL Wasser verdünnt, mit 3x je 20 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 20 mL ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde sodann in 150 mL trockenem DCM wieder gelöst, 5 g zerstoßenes 4 Å Molsieb dazugegeben, auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt und 10 min gerührt. Bei dieser Temperatur wurden zunächst 653 mg (2.3 mmol)  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  sowie nach 30 min 405 mg (2.30 mmol) 2-Methyl-4-phenyl-3-buten-2-ol **210d** zugegeben. Die Lösung wurde für weitere 60 min bei dieser Temperatur gerührt und dann in einem Kryostaten ( $-20^\circ\text{C}$ ) weitergerührt. Nach 1 d wurde die Reaktionsmischung mit 50 mL ges.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung, in der 2 g Weinsäure gelöst wurden, versetzt und 30 min gerührt, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit 2x je 50 mL Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Substanzen wurden mittels Säulenchromatographie (170 g KG, DCM/EtOAc, 99:1 - 7:3) gereinigt. Es wurden 245 mg (1.27 mmol, 55%) eines gelblichen Öls erhalten (**211d**, 44% *ee*). Weiterhin konnten 1.276 g (7.01 mmol, 70%) 4-(Hydroxymethyl)-thujon **138** sowie 121 mg (0.69 mmol, 30%) des Alkohols **210d** wiedergewonnen werden.

### **AAV 12: Oxidation von Thioanisol **86a** mit *gem*-Dihydroperoxiden **35****

In einem NMR-Röhrchen wurden 0.1 mmol des Dihydroperoxids mit 11.8  $\mu\text{L}$  (0.1 mmol) Thioanisol **86a** in 0.7 mL  $\text{CDCl}_3$  gelöst und 17 h stehen gelassen. Die Proben wurden mit  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie auf den Umsatz untersucht, wobei das Singulett bei 2.42 (Thioanisol), 2.64 (Methylphenylsulfoxid) und 3.06 (Methylphenylsulfon) zur Bestimmung dienten. Methylphenylsulfon **214a** wurde in keinem Fall gefunden.



**AAV 13: Sulfidoxidation von Thioanisol 86a, analytischer Maßstab**

Unter Argonatmosphäre wurden 0.02 mmol des Dihydroperoxids in 5 mL trockenem DCM gelöst. Es wurde auf -40 - -50 °C heruntergekühlt und bei dieser Temperatur zunächst 100 µL (0.02 mmol) einer 0.2 M Lösung von  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  in DCM sowie nach 30 min 100 µL (0.02 mmol) einer 0.2 M Lösung von Thioanisol in DCM zugegeben. Die Lösung wurde für weitere 60 min bei dieser Temperatur gerührt und dann in den Tiefkühlschrank (-20°C) gestellt. Nach 16 h wurde die Reaktionsmischung auf 20 mL Wasser gegossen, mit 2x je 20 mL DCM extrahiert, die organischen Phasen getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Analyse erfolgte mittels HPLC mit chiralen Phasen.

HPLC: CHIRALCEL OB, Hexan/iPrOH = 9/1, Flußrate = 2.0 mL/min. Retentionszeit: 2.2 min (*S*) und 3.5 min (*R*).

**AAV 14: Epoxidation von Stilben 32, analytischer Maßstab**

Unter Argonatmosphäre wurden 41 mg (0.2 mmol) des Dihydroperoxids in 5 mL trockenem DCM gelöst. Daraufhin wurden zunächst 36 mg (0.02 mmol) *trans*-Stilben sowie 0.2 mmol des Katalysators zugegeben. Nach 2 d wurde die Reaktionsmischung auf 20 mL Wasser gegossen, mit 2x je 20 mL DCM extrahiert, die organischen Phasen getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Analyse erfolgte mittels HPLC.

HPLC: CHIRALCEL OD, Hexan/iPrOH = 95/5, Flußrate = 0.5 mL/min. Retentionszeit: 12.1 min und 20.5 min.

**AAV 15: Darstellung der Tetroxane 217, 219, 221 und 228**

In 10 mL DCM wurden 2.5 mmol des entsprechenden Dihydroperoxids gelöst und zu einer Lösung von 5 mmol des Orthoesters bzw. Acetals in 20 mL DCM gegeben. Nach 2 min wurden 443 µl (3.5 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  zu der Lösung gegeben und für 10 min bis 16 h gerührt (Verfolgung der Reaktion mittels DC). Um verbleibendes  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  zu zerstören, wurde danach eine Lösung von 1.00 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 10 mL Wasser zu der Reaktion gegeben und 60 min gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit 2x je 20 mL DCM extrahiert, die organischen Phasen getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt.



**8-Ethyl-6, 7, 9, 10-tetraoxaspiro[4.5]decan 217a**

Nach AAV 15 wurde Propan-1,1-dihydroperoxid **34b** mit 1,1-Diethoxycyclopentan **215a** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1) erhielt man 188 mg (1.08 mmol, 43%) **217a** als gelbes Öl.

R<sub>f</sub> = 0,65 (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 5.78 (t, 1H, *J* = 5.4 Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 2.35 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.64-1.80 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (dq, 2H, *J*<sub>1</sub> = 7.7 Hz, *J*<sub>2</sub> = 5.4 Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.96 (t, 3H, *J* = 7.7 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 120.2 (C(OO)<sub>2</sub>), 109.0 (CH(OO)<sub>2</sub>), 35.4 (CH<sub>2</sub>), 34.9 (CH<sub>2</sub>), 25.2 (CH<sub>2</sub>), 24.0 (CH<sub>2</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 7.8 (CH<sub>3</sub>).

**3-Ethyl-1,2,4,5-tetraoxaspiro[5.5]undecan 217b**

Nach AAV 15 wurde Propan-1,1-dihydroperoxid **34b** mit 1,1-Diethoxycyclohexan **215b** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1) erhielt man 153 mg (0.81 mmol, 33%) **217b** als gelbes Öl.

R<sub>f</sub> = 0.65 (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 5.72 (t, 1H, *J* = 5.4 Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 2.25 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.63 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.97 (t, 3H, *J* = 7.7 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 109.1 (CH(OO)<sub>2</sub>), 108.7 (C(OO)<sub>2</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 25.4 (CH<sub>2</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 22.2 (CH<sub>2</sub>), 21.8 (CH<sub>2</sub>), 7.8 (CH<sub>3</sub>).

**8-*n*-Propyl-6, 7, 9, 10-tetraoxaspiro[4.5]decan 217c**

Nach AAV 15 wurde Butan-1,1-dihydroperoxid **34c** mit 1,1-Diethoxycyclopentan **215a** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1) erhielt man 171 mg (0.91 mmol, 36%) **217c** als gelbliches Öl.

R<sub>f</sub> = 0.63 (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 5.87 (t, 1H, *J* = 5.1 Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 2.38 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.65-1.84 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.93 (t, 3H, *J* = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 120.3 (C(OO)<sub>2</sub>), 108.4 (CH(OO)<sub>2</sub>), 35.5 (CH<sub>2</sub>), 35.0 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 25.3 (CH<sub>2</sub>), 24.1 (CH<sub>2</sub>), 17.1 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>).

**3- *n*-Propyl -1,2,4,5-tetraoxaspiro[5.5]undecan 217d**

Nach AAV 15 wurde Butan-1,1-dihydroperoxid **34c** mit 1,1-Diethoxycyclohexan **215b** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1) erhielt man

255 mg (1.26 mmol, 50%) **217d** als farblose Kristalle.

$R_f = 0.63$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

Schmelzpunkt: 25-27°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.80 (t, 1H,  $J = 5.2$  Hz,  $\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 2.27 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}}_2$ ), 1.39-1.65 (m, 12H,  $\underline{\text{CH}}_2$ ), 0.93 (t, 3H,  $J = 7.2$  Hz,  $\underline{\text{CH}}_3$ ).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 108.8 ( $\underline{\text{C}}(\text{OO})_2$ ), 108.4 ( $\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 32.0 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 31.8 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 30.0 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 25.5 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 22.3 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 21.9 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 17.1 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 13.9 ( $\underline{\text{CH}}_3$ ).

### 8-*i*-Propyl-6, 7, 9, 10-tetraoxaspiro[4.5]decan **217e**

Nach **AAV 15** wurde 2-Methylpropan -1,1-dihydroperoxid **34d** mit 1,1-Diethoxycyclopentan **215a** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1) erhielt man 69 mg (0.34 mmol, 15%) **217e** als gelbes Öl.

$R_f = 0.67$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.63 (d, 1H,  $J = 5.5$  Hz,  $\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 2.37 (t, 2H,  $J = 7.1$  Hz,  $\underline{\text{CH}}_2$ ), 1.85 (dt,  $J_1 = 14.0$  Hz,  $J_2 = 7.0$  Hz,  $\underline{\text{CH}}$ ), 1.64-1.88 (m, 6H,  $\underline{\text{CH}}_2$ ), 0.97 (d, 6H,  $J = 7.0$  Hz,  $\underline{\text{CH}}_3$ ).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 120.2 ( $\underline{\text{C}}(\text{OO})_2$ ), 111.2 ( $\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 35.4 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 34.9 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 30.0 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 25.2 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 24.1 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 16.8 ( $\underline{\text{CH}}_3$ ).

### 3- *i*-Propyl -1,2,4,5-tetraoxaspiro[5.5]undecan **217f**

Nach **AAV 15** wurde 2-Methylpropan -1,1-dihydroperoxid **34d** mit 1,1-Diethoxycyclohexan **215b** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1) erhielt man 203 mg (1.00 mmol, 40%) **217f** als gelbes Öl.

$R_f = 0.61$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

HRMS(ESI): berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> [M + H<sup>+</sup>]: 203.1278

gef: 203.1278

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.57 (d, 1H,  $J = 5.6$  Hz,  $\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 2.28 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}}_2$ ), 1.81-1.95 (m, 1H,  $\underline{\text{CH}}$ ), 1.43-1.66 (m, 8H,  $\underline{\text{CH}}_2$ ), 1.00 (d, 6H,  $J = 7.0$  Hz,  $\underline{\text{CH}}_3$ ).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 111.4 ( $\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 108.7 ( $\underline{\text{C}}(\text{OO})_2$ ), 32.0 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 30.1 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 30.0 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 25.5 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 22.3 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 21.8 ( $\underline{\text{CH}}_2$ ), 16.8 ( $\underline{\text{CH}}_3$ ).

**3- Ethyl-6-phenyl-1,2,4,5-tetroxan 219a**

Nach **AAV 15** wurde Propan-1,1-dihydroperoxid **34b** mit Benzaldehyddiethylacetal **218a** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1) erhielt man 435 mg (2.22 mmol, 89%) **219a** als farblose Kristalle.

R<sub>f</sub> = 0.48 (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

Schmelzpunkt: 36–38 °C.

HRMS(EI): berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]: 196.0736  
gef: 196.0736

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 7.37-7.51 (m, 5H, CH<sub>ar</sub>), 6.76 (s, 1H, Ph-CH(OO)<sub>2</sub>), 6.03 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 1.70 (dq, 2H, *J*<sub>1</sub> = 7.6 Hz, *J*<sub>2</sub> = 5.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.06 (t, 3H, *J* = 7.7 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 131.3 (C<sub>ar</sub>), 131.1 (CH<sub>ar</sub>), 128.9 (CH<sub>ar</sub>), 127.8 (CH<sub>ar</sub>), 109.5 (CH(OO)<sub>2</sub>), 108.3 (Ph-CH(OO)<sub>2</sub>), 23.3 (CH<sub>2</sub>), 8.1 (CH<sub>3</sub>).

**3- Phenyl-6-propyl-1,2,4,5-tetroxan 219b**

Nach **AAV 15** wurde *n*-Butan-1,1-dihydroperoxid **34c** mit Benzaldehyddiethylacetal **218a** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1) erhielt man 380 mg (1.81 mmol, 72%) **219b** als farblose Kristalle.

R<sub>f</sub> = 0.49 (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

Schmelzpunkt: 46–48 °C.

HRMS(EI): berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]: 210.0892  
gef: 210.0892

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 7.32-7.54 (m, 5H, CH<sub>ar</sub>), 6.76 (s, 1H, Ph-CH(OO)<sub>2</sub>), 6.09 (t, 1H, *J* = 5.27 Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 1.47-1.69 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.99 (t, 3H, *J* = 7.25 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 131.3 (C<sub>ar</sub>), 131.1 (CH<sub>ar</sub>), 128.8 (CH<sub>ar</sub>), 127.8 (CH<sub>ar</sub>), 108.7 (CH(OO)<sub>2</sub>), 108.3 (Ph-CH(OO)<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 17.2 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>).

**3-*i*-Propyl-6-phenyl-1,2,4,5-tetroxan 219c**

Nach **AAV 15** wurde 2-Methylpropan -1,1-dihydroperoxid **34d** mit Benzaldehyddiethylacetal **218a** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1) erhielt man 378 mg (1.80 mmol, 72%) **219c** als farbloses Öl.

$R_f = 0.55$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.37-7.51 (m, 5H, CH<sub>ar</sub>), 6.75 (s, 1H, Ph-CH(OO)<sub>2</sub>), 5.86 (d, 1H,  $J = 5.7$  Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 1.97 (dq, 1H,  $J_1 = 12.8$  Hz,  $J_2 = 7.0$  Hz, CH), 1.06 (d, 6H,  $J = 7.0$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 131.3 (C<sub>ar</sub>), 131.1 (CH<sub>ar</sub>), 128.8 (CH<sub>ar</sub>), 127.8 (CH<sub>ar</sub>), 111.7 (CH(OO)<sub>2</sub>), 108.3 (Ph-CH(OO)<sub>2</sub>), 30.0 (CH), 17.0 (CH<sub>3</sub>).

### 6-Ethyl-3-methyl-3-phenyl-1,2,4,5-tetroxan **219d**

Nach **AAV 15** wurde Propan-1,1-dihydroperoxid **34b** mit 1,1-Dimethoxy-1-phenylethan **218b** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1) erhielt man 298 mg (1.42 mmol, 57%) **219d** als gelbes Öl.

$R_f = 0.69$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.53-7.59 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.35-7.45 (m, 3H, CH<sub>ar</sub>), 5.94 (t, 1H,  $J = 5.4$  Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 2.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.74 (dq, 2H,  $J_1 = 7.6$  Hz,  $J_2 = 5.5$  Hz, CH<sub>2</sub>), 1.07 (t, 3H,  $J = 7.7$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 136.2 (C<sub>ar</sub>), 130.4 (CH<sub>ar</sub>), 128.6 (CH<sub>ar</sub>), 126.2 (CH<sub>ar</sub>), 109.3 (CH(OO)<sub>2</sub>), 108.6 (C(OO)<sub>2</sub>), 23.4 (CH<sub>2</sub>), 20.4 (CH<sub>3</sub>), 8.0 (CH<sub>3</sub>).

### 3-Methyl-3-phenyl-6-propyl-1,2,4,5-tetroxan **219e**

Nach **AAV 15** wurde *n*-Butan-1,1-dihydroperoxid **34c** mit 1,1-Dimethoxy-1-phenylethan **218b** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1) erhielt man 302 mg (1.35 mmol, 54%) **219d** als gelbes Öl.

$R_f = 0.78$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.53-7.59 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.35-7.45 (m, 3H, CH<sub>ar</sub>), 6.00 (t,  $J = 5.2$  Hz, 1H, CH(OO)<sub>2</sub>), 1.62-1.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.48-1.62 (m, 2H, CH<sub>3</sub>), 1.00 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 136.2 (C<sub>ar</sub>), 130.4 (CH<sub>ar</sub>), 128.6 (CH<sub>ar</sub>), 126.2 (CH<sub>ar</sub>), 108.6 (CH(OO)<sub>2</sub>), C(OO)<sub>2</sub>, 31.8 (CH<sub>2</sub>), 20.4 (CH<sub>3</sub>), 17.2 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>).

### 6-*i*-Propyl-3-methyl-3-phenyl-1,2,4,5-tetroxan **219f**

Nach **AAV 15** wurde 2-Methylpropan-1,1-dihydroperoxid **34d** mit 1,1-Dimethoxy-1-phenylethan **218b** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1) erhielt man 337 mg (1.50 mmol, 60%) **219d** als farblose Kristalle.

$R_f = 0.64$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

Schmelzpunkt: 56–58 °C.

HRMS(EI): berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]: 224.1043

gef: 224.1049

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.51–7.58 (m, 2H, CH<sub>ar</sub>), 7.36–7.45 (m, 3H, CH<sub>ar</sub>), 5.77 (d, 1H,  $J = 5.4$  Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 2.07 (dq, 1H,  $J_1 = 13.6$  Hz,  $J_2 = 6.8$  Hz, CH), 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.08 (d, 6H,  $J = 7.0$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 136.2 (CH<sub>ar</sub>), 130.4 (CH<sub>ar</sub>), 128.6 (CH<sub>ar</sub>), 126.2 (CH<sub>ar</sub>), 111.5 (CH(OO)<sub>2</sub>), 108.6 (C(OO)<sub>2</sub>), 30.1 (CH), 20.5 (CH<sub>3</sub>), 16.9 (CH<sub>3</sub>).

#### ***trans*-3-Ethyl-6-methoxy-1,2,4,5-tetroxan *trans*-221a**

Nach AAV 15 wurde Propan-1,1-dihydroperoxid 34b mit Orthoameisensäuremethylester 220a für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 98:2) erhielt man 91 mg (0.61 mmol, 24%) *trans*-221a als gelbes Öl.

$R_f = 0.40$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 98:2).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 6.11 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 5.55 (t, 1H,  $J = 5.5$  Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.63 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 1.62 (dq, 2H,  $J_1 = 5.5$  Hz,  $J_2 = 7.6$  Hz, CH<sub>2</sub>), 1.00 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 115.7 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 107.5 (CH(OO)<sub>2</sub>), 56.1 (OCH<sub>3</sub>), 21.4 (CH<sub>2</sub>), 8.1 (CH<sub>3</sub>).

*cis*-221a konnte nicht vollständig von *trans*-221a getrennt werden.

$R_f = 0.40$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 98:2).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.94 (br t, 1H,  $J = 5.1$  Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 5.74 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 3.59 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.01 (t, 3H,  $J = 7.6$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 114.3 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 110.3 (CH(OO)<sub>2</sub>), 54.5 (OCH<sub>3</sub>), 23.7 (CH<sub>2</sub>), 7.8 (CH<sub>3</sub>).

#### ***trans*-3-Methoxy-6-propyl-1,2,4,5-tetroxan *trans*-221b**

Nach AAV 15 wurde *n*-Butan-1,1-dihydroperoxid 34c mit Orthoameisensäuremethylester 220a für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 98:2) erhielt man 109 mg (0.66 mmol, 26%) *trans*-221b als gelbes Öl.

$R_f = 0.40$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 98:2).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 6.12 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 5.61 (t, 1H,  $J = 5.3$  Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.63 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 1.40-1.60 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, 3H,  $J = 7.2$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 115.7 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 106.7 (CH(OO)<sub>2</sub>), 56.1 (OCH<sub>3</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 17.3 (CH<sub>2</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>).

**cis-221b** konnte nicht vollständig von **trans-221b** getrennt werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 6.00 (br t, 1H,  $J = 4.8$  Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 5.74 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 3.58 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), weitere Protonensignale konnten nicht identifiziert werden.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 114.3 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 109.4 (CH(OO)<sub>2</sub>), 54.4 (OCH<sub>3</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 16.9 (CH<sub>2</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>).

#### **trans-3-Methoxy-6-*i*-propyl-1,2,4,5-tetroxan trans-221c**

Nach **AAV 15** wurde 2-Methylpropan-1,1-dihydroperoxid **34d** mit Orthoameisensäuremethylester **220a** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 10:1) erhielt man 131 mg (0.80 mmol, 32%) **trans-221b** als farbloses Öl.

$R_f = 0.76$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 10:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 6.11 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 5.39 (d, 1H,  $J = 5.8$  Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.64 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 1.91 (qd, 1H,  $J_1 = 12.8$  Hz,  $J_2 = 7.0$  Hz, CH), 1.00 (d, 6H,  $J = 7.0$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 115.8 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 109.9 (CH(OO)<sub>2</sub>), 56.3 (OCH<sub>3</sub>), 28.8 (CH), 17.3 (CH<sub>3</sub>).

**cis-221c** konnte nicht vollständig von **trans-221c** getrennt werden.

$R_f = 0.41$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 10:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.63-5.81 (m, 2H, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.58 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 1.56-1.65 (m, 1H, CH), 1.00 (d, 6H,  $J = 6.9$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 114.4 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 112.7 (CH(OO)<sub>2</sub>), 54.6 (OCH<sub>3</sub>), 30.3 (CH), 16.8 (CH<sub>3</sub>).

#### **trans-3-tert-Butyl-6-methoxy-1,2,4,5-tetroxan trans-221d**

Nach **AAV 15** wurde 2,2-Dimethylpropan-1,1-dihydroperoxid **34g** mit Orthoameisensäuremethylester **220a** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung

(CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3) erhielt man 91 mg (0.51 mmol, 20%) **trans-221d** als grünes Öl.

R<sub>f</sub> = 0.56 (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 6.10 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 5.30 (s, 1H, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.63 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.00 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 115.6 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 111.0 (CH(OO)<sub>2</sub>), 56.0 (OCH<sub>3</sub>), 34.4 (C<sub>q</sub>), 25.1 (CH<sub>3</sub>).

### **trans-3-Methoxy-6-phenyl-1,2,4,5-tetroxan trans-221e**

Nach AAV 15 wurde Phenylmethyl-1,1-dihydroperoxid **34i** mit Orthoameisensäuremethylester **220a** für 10 min umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 95:5) erhielt man 54 mg (0.28 mmol, 11%) **trans-221e** als farbloses Öl.

R<sub>f</sub> = 0.25 (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 95:5).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 7.39-7.52 (m, 5H, CH<sub>ar</sub>), 6.54 (s, 1H, CH(OO)<sub>2</sub>), 6.37 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 3.73 (s, 1H, OCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 131.4 (C<sub>ar</sub>), 128.8 (CH<sub>ar</sub>), 127.8 (CH<sub>ar</sub>), 115.9 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 106.6 (CH(OO)<sub>2</sub>), 56.4 (OCH<sub>3</sub>).

### **trans-3-Methoxy-6-(2-naphthyl)-1,2,4,5-tetroxan trans-221f**

Nach AAV 15 wurde 2-Naphthylmethyl-1,1-dihydroperoxid **34j** mit Orthoameisensäuremethylester **220a** und 0.3 Äq. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> für 10 min umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/Et<sub>2</sub>O, 98:2) erhielt man 32 mg (0.13 mmol, 5%) **trans-221f** als weißen Feststoff.

R<sub>f</sub> = 0.13 (CyH/Et<sub>2</sub>O, 98:2).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 8.00-7.98 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.85-7.90 (m, 3H, CH<sub>ar</sub>), 7.49-7.60 (m, 3H, CH<sub>ar</sub>), 6.71 (s, 1H, CH(OO)<sub>2</sub>), 6.45 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 3.76 (s, 2H, OCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 134.6 (C<sub>ar</sub>), 132.7 (C<sub>ar</sub>), 128.8 (C<sub>ar</sub>), 128.51 (CH<sub>ar</sub>), 128.47 (CH<sub>ar</sub>), 127.8 (CH<sub>ar</sub>), 127.6 (CH<sub>ar</sub>), 126.8 (CH<sub>ar</sub>), 126.0 (CH<sub>ar</sub>), 123.9 (CH<sub>ar</sub>), 115.9 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 106.7 (CH(OO)<sub>2</sub>), 56.4 (OCH<sub>3</sub>).

### **trans-3-Ethoxy-6-ethyl-1,2,4,5-tetroxan trans-221g**

Nach AAV 15 wurde Propan-1,1-dihydroperoxid **34b** mit Orthoameisensäureethylester **220b** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 98:2) er-



hielt man 194 mg (1.18 mmol, 47%) **trans-221g** als gelbes Öl.

$R_f = 0.68$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 98:2).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 6.14 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 5.53 (t, 1H,  $J = 5.5$  Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.92 (q, 2H,  $J = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.60 (dq, 2H,  $J_1 = 5.5$  Hz,  $J_2 = 7.6$  Hz, CH<sub>2</sub>), 1.24 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, OCH<sub>3</sub>), 0.98 (t, 3H,  $J = 7.6$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 115.4 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 107.4 (CH(OO)<sub>2</sub>), 65.7 (OCH<sub>2</sub>), 21.4 (CH<sub>2</sub>), 15.2 (CH<sub>3</sub>), 8.0 (CH<sub>3</sub>).

**cis-221g** konnte nicht vollständig von **trans-221g** getrennt werden.

$R_f = 0.29$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 98:2).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.90 (br s, 1H, CH(OO)<sub>2</sub>), 5.83 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 3.83 (q, 2H,  $J = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.62-1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.35 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>), 1.01 (t, 3H,  $J = 7.6$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 113.6 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 110.2 (CH(OO)<sub>2</sub>), 63.2 (OCH<sub>2</sub>), 23.7 (CH<sub>2</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>), 7.8 (CH<sub>3</sub>).

#### **trans-3-Ethoxy-6-propyl-1,2,4,5-tetroxan trans-221h**

Nach **AAV 15** wurde *n*-Butan-1,1-dihydroperoxid **34c** mit Orthoameisensäureethylester **220b** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 98:2) erhielt man 221 mg (1.24 mmol, 49%) **trans-221h** als gelbes Öl.

$R_f = 0.68$  (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 98:2).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 6.15 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 5.59 (t, 1H,  $J = 5.4$  Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.93 (q, 3H,  $J = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.39-1.58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.24 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>), 0.92 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 115.4 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 106.6 (CH(OO)<sub>2</sub>), 65.7 (OCH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 17.3 (CH<sub>2</sub>), 15.2 (CH<sub>3</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>).

**cis-221h** konnte nicht vollständig von **trans-221h** getrennt werden.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.97 (br s, 1H, CH(OO)<sub>2</sub>), 5.82 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 3.83 (q, 3H,  $J = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.55-1.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.35 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>), 0.94 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 113.6 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 109.3 (CH(OO)<sub>2</sub>), 63.2 (OCH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 16.9 (CH<sub>2</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>).



**3-Ethoxy-6-*i*-propyl-1,2,4,5-tetroxan *trans*-221i**

Nach AAV 15 wurde 2-Methylpropan-1,1-dihydroperoxid **34d** mit Orthoameisensäureethylester **220b** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1) erhielt man 255 mg (1.43 mmol, 59%) *trans*-**221i** als farbloses Öl.

R<sub>f</sub> = 0.63 (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 6.15 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 5.38 (d, 1H, *J* = 5.7 Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.95 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.91 (qd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 13.8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 6.9 Hz, CH), 1.27 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.00 (d, 6H, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 115.6 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 109.8 (CH(OO)<sub>2</sub>), 65.9 (OCH<sub>2</sub>), 28.8 (CH), 17.3 (CH<sub>3</sub>), 15.5 (CH<sub>3</sub>).

Ebenfalls konnte *cis*-**221i** als farbloses Öl (25 mg, 0.14 mmol, 6%) isoliert werden.

R<sub>f</sub> = 0,35 (Petrolether/Et<sub>2</sub>O, 20:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 5.82 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 5.66 (d, 1H, *J* = 5.7 Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.83 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.97 (qd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 13.8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 6.9 Hz, CH), 1.34 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.00 (d, 6H, *J* = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 113.7 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 112.5 (CH(OO)<sub>2</sub>), 63.3 (OCH<sub>2</sub>), 30.2 (CH), 16.9 (CH<sub>3</sub>), 14.8 (CH<sub>3</sub>).

***trans*-3-*tert*-Butyl-6-ethoxy-1,2,4,5-tetroxan *trans*-221j**

Nach AAV 15 wurde 2,2-Dimethylpropyl-1,1-dihydroperoxid **34g** mit Orthoameisensäureethylester **220b** für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3) erhielt man 41 mg (0.21 mmol, 9%) *trans*-**221j** als gelbes Öl.

R<sub>f</sub> = 0.47 (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 6.15 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 5.30 (s, 1H, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.95 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.28 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.00 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 115.4 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 111.0 (CH(OO)<sub>2</sub>), 65.7 (OCH<sub>2</sub>), 34.3 (C<sub>q</sub>), 25.1 (CH<sub>3</sub>), 15.4 (CH<sub>3</sub>).

***trans*-Ethoxy-6-phenyl-1,2,4,5-tetroxan *trans*-221k**

Nach AAV 15 wurde Phenylmethyl-1,1-dihydroperoxid **34i** mit Orthoameisensäureethylester **220b** und 0.3 Äq. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> für 10 min umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3) erhielt man 135 mg (0.64 mmol, 55%) *trans*-**221k** als weißen Feststoff.

Schmelzpunkt: 56 °C.

$R_f = 0.33$  (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7.38-7.51 (m, 5H, CH<sub>ar</sub>), 6.56 (s, 1H, CH(OO)<sub>2</sub>), 6.44 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 4.03 (q, 2H,  $J = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.32 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 131.2 (C<sub>ar</sub>), 128.7 (CH<sub>ar</sub>), 127.7 (CH<sub>ar</sub>), 115.6 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 106.0 (CH(OO)<sub>2</sub>), 66.0 (OCH<sub>2</sub>), 15.2 (CH<sub>3</sub>).

### ***trans*-Ethoxy-6-(2-naphthyl)-1,2,4,5-tetroxan *trans*-2211**

Nach AAV 15 wurde 2-Naphthylmethyl-1,1-dihydroperoxid 34j mit Orthoameisensäureethylester 220b und 0.3 Äq. BF<sub>3</sub>\*OEt<sub>2</sub> für 10 min umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Et<sub>2</sub>O, 95:5) erhielt man 19 mg (0.07 mmol, 3%) ***trans*-2211** als weißen Feststoff.

$R_f = 0.40$  (Hexan/Et<sub>2</sub>O, 95:5).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 8.00-7.98 (m, 1H, CH<sub>ar</sub>), 7.84-7.90 (m, 3H, CH<sub>ar</sub>), 7.49-7.60 (m, 3H, CH<sub>ar</sub>), 6.70 (s, 1H, CH(OO)<sub>2</sub>), 6.48 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 4.07 (q, 2H,  $J = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.35 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 134.6 (C<sub>ar</sub>), 132.7 (C<sub>ar</sub>), 128.7 (C<sub>ar</sub>), 128.5 (CH<sub>ar</sub>), 128.4 (CH<sub>ar</sub>), 127.8 (CH<sub>ar</sub>), 127.6 (CH<sub>ar</sub>), 126.8 (CH<sub>ar</sub>), 126.1 (CH<sub>ar</sub>), 124.0 (CH<sub>ar</sub>), 115.7 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 106.6 (CH(OO)<sub>2</sub>), 66.1 (OCH<sub>2</sub>), 15.4 (CH<sub>3</sub>).

### **3-Methoxy-1,2,3,4-tetraoxaspiro[5,5]undecan 228a**

Nach AAV 15 wurde Cyclohexyl-1,1-dihydroperoxid 90 mit Orthoameisensäuremethylester 220a für 10 min umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3) erhielt man 58 mg (0.31 mmol, 12%) 228a als gelbes Öl.

$R_f = 0.33$  (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.96 (s, 1H, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.62 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.43-2.15 (m, 10H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 115.4 (C(OO)<sub>2</sub>), 107.8 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 30.0 (CH<sub>2</sub>), 25.2 (CH<sub>2</sub>), 22.2 (CH<sub>2</sub>), 22.0 (CH<sub>2</sub>), 15.2 (CH<sub>2</sub>).

### **3-Ethoxy-1,2,3,4-tetraoxaspiro[5,5]undecan 228b**

Nach AAV 15 wurde Cyclohexyl-1,1-dihydroperoxid 90 mit Orthoameisensäureethylester 220b für 10 min umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3)

erhielt man 161 mg (0.79 mmol, 32%) **228b** als gelbes Öl.

$R_f = 0.47$  (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 6.03 (s, 1H, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.90 (q, 2H,  $J = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.43 - 2.13 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.25 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 115.3 (C(OO)<sub>2</sub>), 107.3 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 65.2 (OCH<sub>2</sub>), 30.0 (CH<sub>2</sub>), 25.1 (CH<sub>2</sub>), 22.2 (CH<sub>2</sub>), 21.9 (CH<sub>2</sub>), 15.1 (CH<sub>3</sub>).

### 3-Methoxy-1-*tert*-butyl-1,2,3,4-tetraoxaspiro[5,5]undecan **228c**

Nach AAV **15** wurde 4-*t*-Butylcyclohexyl-1,1-dihydroperoxid **117** mit Orthoameisensäuremethylester **220a** für 10 min umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3) erhielt man 95 mg (0.39 mmol, 16%) **228c** als gelbes Öl.

$R_f = 0.38$  (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.97 (s, 1H, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.63 (s, 1H, OCH<sub>3</sub>), 0.97 - 1.76 (m, 9H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 115.4 (C(OO)<sub>2</sub>), 107.7 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 47.3 (C<sub>q</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 27.5 (CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>).

### 3-Ethoxy-1-*tert*-butyl-1,2,3,4-tetraoxaspiro[5,5]undecan **228d**

Nach AAV **15** wurde 4-*t*-Butylcyclohexyl-1,1-dihydroperoxid **117** mit Orthoameisensäureethylester **220b** für 10 min umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/DCM, 1:1) erhielt man 210 mg (0.80 mmol, 32%) **228d** als gelbes Öl.

$R_f = 0.7$  (Petrolether/DCM, 1:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 6.06 (s, 1H, CH(OO)<sub>2</sub>), 3.93 (q, 2H,  $J = 7.1$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 0.97 - 1.76 (m, 9H, CH<sub>2</sub>), 1.28 (t, 3H,  $J = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>), 0.86 (s, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 115.3 (C(OO)<sub>2</sub>), 107.4 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 65.3 (OCH<sub>2</sub>), 47.3 (C<sub>q</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 27.5 (CH<sub>3</sub>), 23.8 (CH<sub>2</sub>), 22.9 (CH<sub>2</sub>), 15.2 (CH<sub>3</sub>).

### *trans*-3,6-Diisopropyl-1,2,4,5-tetroxan *trans*-**232**

Nach AAV **15** wurde 2-Methylpropan-1,1-dihydroperoxid **34d** mit Diethylcarbonat für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/DCM, 9:1) erhielt man 17 mg (0.10 mmol, 8%) *trans*-**232** als farbloses Öl.

$R_f = 0.57$  (Petrolether/DCM, 9:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.64 (d, 2H,  $J = 5.7$  Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 1.94-1.78 (m, 2H, CH), 0.99 (d, 12H,  $J = 6.9$  Hz, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 111.6 ( $\text{CH}(\text{OO})_2$ ), 29.8 ( $\text{CH}$ ), 16.8 ( $\text{CH}_3$ ).

**cis-232** konnte nicht vollständig von **trans-232** getrennt werden.

$R_f$  = 0.43 (Petrolether/DCM, 9:1).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.45 (d, 2H,  $J$  = 5.7 Hz,  $\text{CH}(\text{OO})_2$ ), 1.01 (d, 12H,  $J$  = 5.4 Hz,  $\text{CH}_3$ ). Einige Signale haben sich überlagert.

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 112.3 ( $\text{CH}(\text{OO})_2$ ), 30.4 ( $\text{CH}$ ), 17.9 ( $\text{CH}_3$ ).

### Orthoameisensäuretriallylester **220c**<sup>[189]</sup>

Zu 8.9 g (83.9 mmol) Orthoameisensäuretrimethylester **220a** wurden 20.00 g (344.3 mmol) Allylalkohol gegeben. Nach Zusatz von 300 mg (3.7 mmol) Ammoniumnitrat wurde vom Reaktionsgemisch zunächst bei Normaldruck entstehendes Methanol abdestilliert, später bei vermindertem Druck weiterdestilliert. Es wurden 8.936 g (48.5 mmol, 58%) eines farblosen Öls erhalten.

Siedepunkt: 85 °C/35 mbar.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.99-5.86 (m, 3H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.31 (dq, 3H,  $J_1$  = 1.7 Hz,  $J_2$  = 15.5 Hz,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 5.30 (s, 1H,  $\text{CH}$ ), 5.17 (dq, 3H,  $J_1$  = 1.3 Hz,  $J_2$  = 10.4 Hz,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 4.12 (tq, 6H,  $J_1$  = 1.5 Hz,  $J_2$  = 5.6 Hz,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 133.9 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 117.0 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 111.4 ( $\text{CH}$ ), 65.0 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ).

### Orthoameisensäuretripropargylester **220d**<sup>[218]</sup>

Zu 36.00 g (339 mmol) Orthoameisensäuretrimethylester **220a** wurden 80.00 g (1.43 mol) Propargylalkohol gegeben. Nach Zusatz von 1.200 g (14.99 mmol) Ammoniumnitrat wurde vom Reaktionsgemisch zunächst bei Normaldruck entstehendes Methanol abdestilliert, später bei vermindertem Druck weiterdestilliert. Es wurden 13.258 g (74.4 mmol, 22%) eines farblosen Öls erhalten.

Siedepunkt: 118 °C/8 mbar.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 5.63 (s, 1H,  $\text{CH}$ ), 4.30 (d, 6H,  $J$  = 2.4 Hz,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 2.45 (t, 3H,  $J$  = 2.4 Hz,  $\text{CCH}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 110.1 ( $\text{CH}$ ), 78.7 ( $\text{C}_q$ ), 74.7 ( $\text{CCH}$ ), 52.3 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ).

***trans*-3-Allyloxy-6-isopropyl-1,2,4,5-tetroxan *trans*-235a**

Nach AAV 15 wurde 2-Methylpropan-1,1-dihydroperoxid **34d** mit Orthoameisensäureallylester **220c** für 6 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3) erhielt man 181 mg (0.95 mmol, 38%) ***trans*-235b** als farbloses Öl.

R<sub>f</sub> = 0.31 (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 6.19 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 5.97-5.84 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.40 (d, 1H, *J* = 5.8 Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 5.39-5.26 (m, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 4.40-4.37 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.98-1.87 (m, 1H, CH), 1.01 (d, 6H, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 132.2 (CH=CH<sub>2</sub>), 119.2 (CH=CH<sub>2</sub>), 115.0 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 109.7 (CH(OO)<sub>2</sub>), 70.2 (OCH<sub>2</sub>), 28.7 (CH), 17.2 (CH<sub>3</sub>).

***cis*-235b** konnte nicht vollständig von ***trans*-235a** getrennt werden.

R<sub>f</sub> = 0.18 (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 6.19 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 6.04-5.83 (m, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.40 (d, 1H, *J* = 5.8 Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 4.40-4.37 (m, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 4.33-4.31 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.03-1.87 (m, 1H, CH), 1.01 (d, 6H, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 132.4 (CH=CH<sub>2</sub>), 119.0 (CH=CH<sub>2</sub>), 115.0 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 109.8 (CH(OO)<sub>2</sub>), 70.3 (OCH<sub>2</sub>), 26.9 (CH), 16.8 (CH<sub>3</sub>).

***trans*-6-Isopropyl-3-propargyloxy-1,2,4,5-tetroxan *trans*-235b**

Nach AAV 15 wurde 2-Methylpropan-1,1-dihydroperoxid **34d** mit Orthoameisensäurepropargylester **220d** für 6 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3) erhielt man 154 mg (0.82 mmol, 33%) ***trans*-235b** als farbloses Öl.

R<sub>f</sub> = 0.27 (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 6.33 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 5.42 (d, 1H, *J* = 5.8 Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 4.50 (q, 2H, *J* = 2.4 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2.60 (t, 1H, *J* = 2.4 Hz, CCH), 1.98-1.89 (m, 1H, CH), 1.02 (d, 6H, *J* = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 114.3 (O-CH(OO)<sub>2</sub>), 109.9 (CH(OO)<sub>2</sub>), 77.0 (CCH), 76.7 (CCH), 56.4 (OCH<sub>2</sub>), 28.7 (CH), 17.2 (CH<sub>3</sub>).

***cis*-235b** konnte nicht vollständig von ***trans*-235b** getrennt werden.

R<sub>f</sub> = 0.17 (CyH/Et<sub>2</sub>O, 97:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 6.08 (s, 1H, O-CH(OO)<sub>2</sub>), 4.49 (d, 1H, *J* = 5.8 Hz, CH(OO)<sub>2</sub>), 4.47 (q, 2H, *J* = 2.4 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2.52 (t, 1H, *J* = 2.4 Hz, CCH), 1.95-1.89 (m, 1H,

$\text{CH}$ ), 1.00 (d, 6H,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 112.6 ( $\text{O}-\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 112.1 ( $\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 77.1 ( $\underline{\text{CCH}}$ ), 76.3 ( $\underline{\text{CCH}}$ ), 54.2 ( $\text{O}\underline{\text{CH}}_2$ ), 26.9 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 16.6 ( $\underline{\text{CH}}_3$ ).

### 6-*t*-Butyl-3-propargyloxy-1,2,4,5-tetroxan *trans*-235c

Nach **AAV 15** wurde 2,2-Dimethylpropan-1,1-dihydroperoxid **34g** mit Orthoameisensäurepropargylester **220d** für 4 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{CyH}/\text{Et}_2\text{O}$ , 97:3) erhielt man 33 mg (0.18 mmol, 7%) *trans*-**235c** als gelbes Öl.

$R_f = 0.33$  ( $\text{CyH}/\text{Et}_2\text{O}$ , 97:3).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 6.30 (s, 1H,  $\text{O}-\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 5.33 (s, 1H,  $\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 4.86 (d, 2H,  $J = 2.5$  Hz,  $\text{O}\underline{\text{CH}}_2$ ), 2.60 (t, 1H,  $J = 2.5$  Hz,  $\underline{\text{CCH}}$ ), 1.01 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 114.3 ( $\text{O}-\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 111.2 ( $\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 76.7 ( $\underline{\text{CCH}}$ ), 76.1 ( $\underline{\text{CCH}}$ ), 56.4 ( $\text{O}\underline{\text{CH}}_2$ ), 34.4 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 25.1 ( $\underline{\text{CH}}_3$ ).

*cis*-**235c** konnte nicht vollständig von *trans*-**235b** getrennt werden.

$R_f = 0.13$  ( $\text{CyH}/\text{Et}_2\text{O}$ , 97:3).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 6.01 (s, 1H,  $\text{O}-\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 5.71 (s, 1H,  $\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 4.47 (d, 2H,  $J = 2.5$  Hz,  $\text{O}\underline{\text{CH}}_2$ ), 2.51 (t, 1H,  $J = 2.5$  Hz,  $\underline{\text{CCH}}$ ), 0.99 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 113.7 ( $\text{O}-\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 112.0 ( $\underline{\text{CH}}(\text{OO})_2$ ), 76.7 ( $\underline{\text{CCH}}$ ), 76.1 ( $\underline{\text{CCH}}$ ), 54.1 ( $\text{O}\underline{\text{CH}}_2$ ), 35.7 ( $\underline{\text{CH}}$ ), 24.5 ( $\underline{\text{CH}}_3$ ).

### 9-Anthracenylmethylazid **238**<sup>[84]</sup>

In 150 mL Acetonitril wurden 4.94 g (21.8 mmol) 9-Anthracenylmethylchlorid **236** sowie 2.126 g (32.7 mmol) Natriumazid suspendiert und für 6 h am Rückfluß erhitzt. Das Acetonitril wurde bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in kaltem DCM gelöst und filtriert und der Rückstand, der bei Zugabe von Methanol aus dem Filtrat ausfiel, abgesaugt. Die letzten beiden Schritte wurden mit dem Rückstand aus der Mutterlauge wiederholt. Es wurden 5.072 g (21.74 mmol, 100%) eines gelben Feststoffs erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 8.51 (s, 1H,  $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 8.29 (d, 2H,  $J = 9.0$  Hz,  $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 8.06 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz,  $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 7.63-7.49 (m, 4H,  $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 4.48 (s, 2H,  $\underline{\text{CH}}_2\text{-N}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  [ppm] = 131.3 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 130.7 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 129.3 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 129.0 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 126.8 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 125.7 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 125.2 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 123.5 ( $\underline{\text{CH}}_{\text{ar}}$ ), 46.3 ( $\underline{\text{CH}}_2\text{-N}_3$ ).

**Umsatz von 6-Isopropyl-3-propargyloxy-1,2,4,5-tetroxan *trans*-235b mit 9-Anthracenmethylazid 238**

In 40 mL Methanol wurden 337 mg (1.59 mmol) 6-Isopropyl-3-propargyloxy-1,2,4,5-tetroxan **235b** gelöst, zu einer Suspension von 371 mg (1.59 mmol) 9-Anthracenmethylazid **237** gegeben und das Reaktionsgemisch ca. 1 min mit Argon gespült. Daraufhin wurden nacheinander 127 mg (0.64 mmol) Natriumascorbat, 170 mg (0.32 mmol) TBTA und 80 mg (0.32 mmol) CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O zugegeben und für 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch mit 200 mL Wasser verdünnt, mit 4x je 50 mL DCM extrahiert, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (CyH/EtOAc, 1:1-0:1) ergab zwei Produkte.

**1-(9-Anthracenylmethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-methanol 239<sup>[219]</sup>**

192 mg (0.66 mmol, 42%) eines gelben Feststoffs.

R<sub>f</sub> = 0.07 (CyH/EtOAc, 1:1).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 8.57 (s, 1H, CH<sub>ar</sub>), 8.28 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, CH<sub>ar</sub>), 8.06 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz, CH<sub>ar</sub>), 7.62-7.49 (m, 4H, CH<sub>ar</sub>), 7.10 (s, 1H, CH<sub>Triazol</sub>), 6.51 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.58 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-OH).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 145.3 (C<sub>Triazol</sub>), 131.4 (C<sub>ar</sub>), 130.7 (C<sub>ar</sub>), 129.9 (CH<sub>ar</sub>), 129.5 (CH<sub>ar</sub>), 129.1 (C<sub>ar</sub>), 127.7 (CH<sub>ar</sub>), 125.4 (CH<sub>ar</sub>), 123.6 (CH<sub>Triazol</sub>), 122.9 (CH<sub>ar</sub>), 56.4 (CH<sub>2</sub>-OH), 46.4 (CH<sub>2</sub>).

**Ameisensäure-1-(9-Anthracenylmethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-methylester 240**

222 mg (0.70 mmol, 44 %) eines gelben Feststoffs.

R<sub>f</sub> = 0.50 (CyH/EtOAc, 1:1).

Schmelzpunkt: 112-115 °C

HRMS(ESI): berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> [M + H<sup>+</sup>]: 318.1243

gef: 318.1227

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 8.55 (s, 1H, CH<sub>ar</sub>), 8.26 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz, CH<sub>ar</sub>), 8.06 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz, CH<sub>ar</sub>), 7.91 (s, 1H, CH<sub>OO</sub>), 7.61-7.49 (m, 4H, CH<sub>ar</sub>), 7.16 (s, 1H, CH<sub>Triazol</sub>), 6.49 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-OH).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ [ppm] = 160.5 (C<sub>OO</sub>), 142.2 (C<sub>Triazol</sub>), 131.3 (C<sub>ar</sub>), 130.7 (C<sub>ar</sub>), 129.9 (CH<sub>ar</sub>), 129.4 (CH<sub>ar</sub>), 127.7 (CH<sub>ar</sub>), 125.4 (CH<sub>ar</sub>), 123.3 (C<sub>ar</sub>), 123.0 (CH<sub>Triazol</sub>), 122.7 (CH<sub>ar</sub>), 56.8 (CH<sub>2</sub>-OH), 46.4 (CH<sub>2</sub>).



## Literaturverzeichnis

- [1] A. Baeyer, V. Villiger, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1899**, 32, 3625-3633.
- [2] N. Prileschajew, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1909**, 42, 4811-4815.
- [3] R. Hage, A. Lienke, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2006**, 45, 206-222.
- [4] W. Jordan, H. van Barneveld, O. Gerlich, M. Kleine-Boymann, J. Ullrich, "Phenol" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [5] D. Kahlich, U. Wiechern, J. Lindner, "Propylene Oxide" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [6] H. Klenk, P. H. Götz, R. Siegmaier, W. Mayr, "Organic Peroxy Compounds" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [7] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chemical Reviews*, **2004**, 104, 3947-3980.
- [8] A. Prechter, M. R. Heinrich, *Synthesis*, **2011**, 1515-1525.
- [9] V. I. Tropina, O. V. Krivykh, N. P. Sadchikova, A. O. Terent'ev, I. B. Krylov, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, **2010**, 44, 248-250.
- [10] N. A. Milas, A. Golubovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 3361-3364.
- [11] N. A. Milas, A. Golubovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 5824-5826.
- [12] N. A. Milas, A. Golubovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 6461-6462.
- [13] K. Zmitek, M. Zupan, J. Iskra, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2007**, 5, 3895-3908.
- [14] A. Rieche, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1931**, 64, 2328-2335.
- [15] R. Criegee, W. Schnorrenberg, J. Becke, *Liebigs Annalen der Chemie*, **1949**, 565, 7-21.
- [16] R. Criegee, H. Dietrich, *Liebigs Annalen der Chemie*, **1948**, 560, 135-141.
- [17] L. Velluz, G. Amiard, J. Martel, J. Warnant, *Bulletin De La Societe Chimique De France*, **1957**, 1484-1489.
- [18] L. Velluz, G. Amiard, J. Martel, J. Warnant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1957**, 879-882.
- [19] J. Warnant, R. Joly, J. Mathieu, L. Velluz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1957**, 331-332.
- [20] T. Ledaal, T. Solbjor, *Acta Chemica Scandinavica*, **1967**, 21, 1658-1659.
- [21] C. W. Jefford, Y. Li, A. Jaber, J. Boukouvalas, *Synthetic Communications*, **1990**, 20, 2589-2596.
- [22] H. S. Kim, Y. Nagai, K. Ono, K. Begum, Y. Wataya, Y. Hamada, K. Tsuchiya, A. Masuyama, M. Nojima, K. J. McCullough, *Journal of Medicinal Chemistry*, **2001**, 44, 2357-2361.
- [23] B. A. Solaja, N. Terzic, G. Pocsfalvi, L. Gerena, B. Tinant, D. Opsenica, W. K. Milhous, *Journal of Medicinal Chemistry*, **2002**, 45, 3331-3336.
- [24] A. O. Terent'ev, A. V. Kutkin, M. M. Platonov, Y. N. Ogibin, G. I. Nikishin, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 7359-7363.
- [25] A. O. Terent'ev, A. V. Kutkin, M. M. Platonov, I. I. Vorontsov, M. Y. Antipin, Y. N. Ogibin, G. I. Nikishin, *Russ. Chem. Bull.*, **2004**, 53, 681-687.
- [26] J. Iskra, D. Bonnet-Delpon, J. P. Begue, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 6309-6312.
- [27] K. Zmitek, M. Zupan, S. Stavber, J. Iskra, *Organic Letters*, **2006**, 8, 2491-2494.



- [28] B. Das, M. Krishnaiah, B. Veeranjanyulu, B. Ravikanth, *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, 6286-6289.
- [29] A. O. Terent'ev, M. M. Platonov, Y. N. Ogibin, G. I. Nikishin, *Synth. Commun.*, **2007**, 37, 1281-1287.
- [30] B. Das, B. Veeranjanyulu, M. Krishnaiah, P. Balasubramanyam, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2008**, 284, 116-119.
- [31] P. Ghorai, P. H. Dussault, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 4577-4579.
- [32] D. Azarifar, K. Khosravi, F. Soleimanei, *Synthesis*, **2009**, 2553-2556.
- [33] D. Azarifar, K. Khosravi, F. Soleimanei, *Molecules*, **2010**, 15, 1433-1441.
- [34] Y. Li, H. D. Hao, Q. Zhang, Y. K. Wu, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 1615-1618.
- [35] N. Tada, L. Cui, H. Okubo, T. Miura, A. Itoh, *Chemical Communications*, **2010**, 46, 1772-1774.
- [36] H. S. Kim, K. Tsuchiya, Y. Shibata, Y. Wataya, Y. Ushigoe, A. Masuyama, M. Nojima, K. J. McCullough, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry*, **1999**, 1867-1870.
- [37] R. Amewu, P. O'Neill, A. V. Stachulski, G. Ellis, S. Ward *WO Patent* 2008/038030, **2008**.
- [38] J. J. P. Selvam, V. Suresh, K. Rajesh, D. C. Babu, N. Suryakiran, Y. Venkateswarlu, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 3463-3465.
- [39] P. Ghorai, P. H. Dussault, C. H. Hu, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 2401-2404.
- [40] H. J. Hamann, J. Liebscher, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 1873-1876.
- [41] H. J. Hamann, J. Liebscher, *Synlett*, **2001**, 96-98.
- [42] A. Bunge, *Diplomarbeit*, **2007**.
- [43] H. J. Hamann, A. Bunge, J. Liebscher, *Chemistry-a European Journal*, **2008**, 14, 6849-6851.
- [44] J. Bolsinger, *Diplomarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin*, **2005**.
- [45] H.-J. Hamann, *unveröffentlichte Ergebnisse, HU-Berlin*.
- [46] E. Weitz, A. Scheffer, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1921**, 54, 2327-2344.
- [47] C. A. Bunton, G. J. Minkoff, *Journal of the Chemical Society*, **1949**, 665-670.
- [48] G. B. Payne, *Journal of Organic Chemistry*, **1958**, 23, 310-311.
- [49] L. A. Paquette, R. V. C. Carr, F. Bellamy, *Journal of the American Chemical Society*, **1978**, 100, 6764-6766.
- [50] S. Rebsdat, D. Mayer, "Ethylene Oxide" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [51] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *Journal of the American Chemical Society*, **1980**, 102, 5974-5976.
- [52] R. A. Johnson, B. Sharpless, in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2. ed. (Ed.: I. Ojima), Wiley-VCH, New York, **2000**, pp. 231-280.
- [53] A. Pfenninger, *Synthesis-Stuttgart*, **1986**, 89-116.
- [54] T. Katsuki, V. S. Martin, *Organic Reactions*, **1996**, 48, 1-299.
- [55] M. Breuer, K. Ditrach, T. Habicher, B. Hauer, M. Kessler, R. Sturmer, T. Zelinski, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2004**, 43, 788-824.

- [56] V. S. Martin, S. S. Woodard, T. Katsuki, Y. Yamada, M. Ikeda, K. B. Sharpless, *Journal of the American Chemical Society*, **1981**, *103*, 6237-6240.
- [57] B. Sharpless, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7 (Ed.: B. Trost), Pergamon Press, Oxford, **1993**, p. 417.
- [58] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *Journal of the American Chemical Society*, **1991**, *113*, 7063-7064.
- [59] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, *112*, 2801-2803.
- [60] T. Katsuki, *Coordination Chemistry Reviews*, **1995**, *140*, 189-214.
- [61] A. W. Kleij, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, 193-205.
- [62] E. M. McGarrigle, D. G. Gilheany, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1563-1602.
- [63] H. Adolfsson, Transition Metal-Catalyzed Epoxidation of Alkenes in *Modern Oxidation Methods* (Ed.: J.-E. Bäckvall), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [64] D. Chatterjee, *Coordination Chemistry Reviews*, **2008**, *252*, 176-198.
- [65] F. G. Gelalcha, B. Bitterlich, G. Anilkumar, M. K. Tse, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7293-7296.
- [66] I. W. C. E. Arends, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2006**, *45*, 6250-6252.
- [67] D. L. Xiong, M. Wu, S. F. Wang, F. W. Li, C. G. Xia, W. Sun, *Tetrahedron-Asymmetry*, **2010**, *21*, 374-378.
- [68] K. Matsumoto, Y. Sawada, T. Katsuki, *Pure and Applied Chemistry*, **2008**, *80*, 1071-1077.
- [69] A. Berkessel, M. Brandenburg, E. Leitterstorf, J. Frey, J. Lex, M. Schafer, *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, *349*, 2385-2391.
- [70] H. Egami, T. Katsuki, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2008**, *47*, 5171-5174.
- [71] O. A. Wong, Y. Shi, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 3958-3987.
- [72] Y. Tu, Z. X. Wang, Y. Shi, *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, *118*, 9806-9807.
- [73] H. J. Hamann, E. Höft, J. Liebscher, "Preparation of Optically Active Hydroperoxides and Their Use for Stereoselective Oxygen Transfer" in *Peroxide Chemistry: Mechanistic and Preparative Aspects of Oxygen Transfer* (Ed.: W. Adam), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2000**.
- [74] F. G. Gelalcha, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 3338-3361.
- [75] W. Adam, M. N. Korb, *Tetrahedron-Asymmetry*, **1997**, *8*, 1131-1142.
- [76] H. J. Hamann, E. Hoft, M. Chmielewski, S. Maciejewski, *Chirality*, **1993**, *5*, 338-340.
- [77] H. J. Hamann, M. Chmielewski, D. Mostowicz, J. Liebscher, *Arkivoc*, **2007**, 17-20.
- [78] H. J. Hamann, E. Hoft, D. Mostowicz, A. Mishnev, Z. UrbanczykLipkowska, M. Chmielewski, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 185-192.
- [79] A. Lattanzi, P. Iannece, A. Vicinanza, A. Scettri, *Chemical Communications*, **2003**, 1440-1441.
- [80] A. Lattanzi, S. Piccirillo, A. Scettri, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 1669-1674.
- [81] W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Moller, D. Seebach, A. K. Beck, R. Zhang, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 8222-8231.

- [82] W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Moller, D. Seebach, R. Zhang, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 725-728.
- [83] W. Adam, A. K. Beek, A. Pichota, C. R. Saha-Moller, D. Seebach, N. Vogl, R. Zhang, *Tetrahedron-Asymmetry*, **2003**, 14, 1355-1361.
- [84] D. L. Chang, J. Zhang, B. Witholt, Z. Li, *Biocatalysis and Biotransformation*, **2004**, 22, 113-130.
- [85] H. Pluim, H. Wynberg, *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 2498-2502.
- [86] M. J. Porter, S. M. Roberts, J. Skidmore, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **1999**, 7, 2145-2156.
- [87] M. J. Porter, J. Skidmore, *Chemical Communications*, **2000**, 1215-1225.
- [88] D. Diez, M. G. Nunez, A. B. Anton, P. Garcia, R. F. Moro, N. M. Garrido, I. S. Marcos, P. Basabe, J. G. Urones, *Current Organic Synthesis*, **2008**, 5, 186-216.
- [89] S. Arai, H. Tsuge, M. Oku, M. Miura, T. Shioiri, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 1623-1630.
- [90] A. Berkessel, M. Guixa, F. Schmidt, J. M. Neudorfl, J. Lex, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 4483-4498.
- [91] A. Lattanzi, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 2579-2582.
- [92] C. L. Dwyer, C. D. Gill, O. Ichihara, R. J. K. Taylor, *Synlett*, **2000**, 704-706.
- [93] A. Bundu, N. G. Berry, C. D. Gill, C. L. Dwyer, A. V. Stachulski, R. J. K. Taylor, J. Whittall, *Tetrahedron-Asymmetry*, **2005**, 16, 283-293.
- [94] J. C. McManus, T. Genski, J. S. Carey, R. J. K. Taylor, *Synlett*, **2003**, 369-371.
- [95] W. Kosnik, W. Bocian, L. Kozerski, I. Tvaroska, M. Chmielewski, *Chemistry-a European Journal*, **2008**, 14, 6087-6097.
- [96] W. Kosnik, A. V. Stachulski, M. Chmielewski, *Tetrahedron-Asymmetry*, **2005**, 16, 1975-1981.
- [97] A. Lattanzi, M. Cocilova, P. Iannece, A. Scettri, *Tetrahedron-Asymmetry*, **2004**, 15, 3751-3755.
- [98] S. Colonna, A. Manfredi, *Tetrahedron Letters*, **1986**, 27, 387-390.
- [99] S. Colonna, A. Manfredi, R. Annunziata, M. Spadoni, *Tetrahedron*, **1987**, 43, 2157-2164.
- [100] S. Colonna, N. Gaggero, A. Manfredi, M. Spadoni, L. Casella, G. Carrea, P. Pasta, *Tetrahedron*, **1988**, 44, 5169-5178.
- [101] M. C. Carreno, G. Hernandez-Torres, M. Ribagorda, A. Urbano, *Chemical Communications*, **2009**, 6129-6144.
- [102] P. Pitchen, H. B. Kagan, *Tetrahedron Letters*, **1984**, 25, 1049-1052.
- [103] F. Difuria, G. Modena, R. Seraglia, *Synthesis*, **1984**, 325-326.
- [104] J. M. Brunel, H. B. Kagan, *Synlett*, **1996**, 404-406.
- [105] E. Wojaczynska, J. Wojaczynski, *Chemical Reviews*, **2010**, 110, 4303-4356.
- [106] H. Saneyoshi, K. Miyata, K. Seio, M. Sekine, *Tetrahedron Letters*, **2006**, 47, 8945-8947.
- [107] K. Jakka, J. Y. Liu, C. G. Zhao, *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, 1395-1398.
- [108] H.-J. Hamann, *unveröffentlichte Ergebnisse, Humboldt Universität zu Berlin*.
- [109] J. Liebscher, H. J. Hamann, *DFG-Antrag, Humboldt-Universität zu Berlin*, **2006**.
- [110] X. D. Luo, C. C. Shen, *Medicinal Research Reviews*, **1987**, 7, 29-52.
- [111] J. S. Yadav, R. S. Babu, G. Sabitha, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 387-389.

- [112] C. W. Jefford, M. G. H. Vicente, Y. Jacquier, F. Favarger, J. Mareda, P. Millasson-Schmidt, G. Brunner, U. Burger, *Helvetica Chimica Acta*, **1996**, 79, 1475-1487.
- [113] P. A. Stocks, P. G. Bray, V. E. Barton, M. Al-Helal, M. Jones, N. C. Araujo, P. Gibbons, S. A. Ward, R. H. Hughes, G. A. Biagini, J. Davies, R. Amewu, A. E. Mercer, G. Ellis, P. M. O'Neill, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2007**, 46, 6278-6283.
- [114] D. M. Opsenica, B. A. Solaja, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **2009**, 74, 1155-1193.
- [115] P. O'Neill, R. Amewu, G. Nixon, F. Bousejra ElGarah, M. Mungthin, J. Chadwick, A. Shone, L. Vivas, H. Lander, V. Barton, S. Muangnoicharoen, P. Bray, J. Davies, B. Park, S. Wittlin, R. Brun, M. Preschel, K. Zhang, S. Ward, *Angewandte Chemie*, **2010**, 122, 5829-5833.
- [116] J. R. Sanderson, K. Paul, P. R. Story, D. D. Denson, J. A. Alford, *Synthesis*, **1975**, 159-161.
- [117] J. R. Sanderson, R. J. Wilterdink, A. G. Zeiler, *Synthesis*, **1976**, 479-481.
- [118] J. R. Sanderson, A. G. Zeiler, *Synthesis*, **1975**, 125-127.
- [119] J. R. Sanderson, A. G. Zeiler, R. J. Wilterdink, *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 2239-2241.
- [120] W. Adam, G. Asensio, R. Curci, J. A. Marco, M. E. Gonzaleznunez, R. Mello, *Tetrahedron Letters*, **1992**, 33, 5833-5836.
- [121] W. L. Xu, Y. F. Chen, S. L. Zhang, *Chemical Research in Chinese Universities*, **1999**, 15, 329-332.
- [122] M. Zareba, M. Legiec, B. Sanecka, J. Sobczak, M. Hojniak, S. Wolowiec, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, 248, 144-147.
- [123] H. A. Brune, K. Wulz, W. Hetz, *Tetrahedron*, **1971**, 27, 3629-3630.
- [124] R. Criegee, *Annalen der Chemie*, **1953**, 583, 1-36.
- [125] H. Keul, *Chemische Berichte-Recueil*, **1975**, 108, 1198-1206.
- [126] P. H. Dussault, J. M. Raible, *Organic Letters*, **2000**, 2, 3377-3379.
- [127] N. Nakamura, M. Nojima, S. Kusabayashi, *Journal of the American Chemical Society*, **1987**, 109, 4969-4973.
- [128] Y. X. Dong, J. L. Vennerstrom, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **2001**, 38, 463-466.
- [129] Y. X. Dong, J. L. Vennerstrom, *Journal of Organic Chemistry*, **1998**, 63, 8582-8585.
- [130] Y. X. Dong, J. Chollet, H. Matile, S. A. Charman, F. C. K. Chiu, W. N. Charman, B. Scorneaux, H. Urwyler, J. S. Tomas, C. Scheurer, C. Snyder, A. Dorn, X. F. Wang, J. M. Karle, Y. Q. Tang, S. Wittlin, R. Brun, J. L. Vennerstrom, *Journal of Medicinal Chemistry*, **2005**, 48, 4953-4961.
- [131] W. L. Xu, C. L. Fu, *Chemical Research in Chinese Universities*, **2002**, 18, 412-413.
- [132] A. O. Terent'ev, A. V. Kutkin, Z. A. Starikova, M. Y. Antipin, Y. N. Ogibin, G. I. Nikishina, *Synthesis*, **2004**, 2356-2366.
- [133] P. Ghorai, P. H. Dussault, *Organic Letters*, **2009**, 11, 213-216.
- [134] A. O. Terent'ev, M. M. Platonov, E. J. Sonneveld, R. Peschar, V. V. Chernyshev, Z. A. Starikova, G. I. Nikishin, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 7237-7243.
- [135] P. Busch, P. R. Story, *Synthesis*, **1970**, 181-183.
- [136] A. Bunge, H. J. Hamann, J. Liebscher, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 524-526.
- [137] A. Baeyer, V. Villiger, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1900**, 33, 2479-2487.



- [138] A. A. Popova, A. P. Khardin, I. V. Shreibert, *Mater. Nauch. Konf. Sovnarkhoz Nizhnepolz. Ekon. Raiona, Volgograd. Politekh. Inst., Volgograd*, **1965**, 2, 18-23.
- [139] M. L. A. Von Holleben, M. Zucolotto, C. A. Zini, E. R. Oliveira, *Tetrahedron*, **1994**, 50, 973-978.
- [140] D. V. Nightingale, F. B. Erickson, J. M. Shackelford, *Journal of Organic Chemistry*, **1952**, 17, 1005-1008.
- [141] C. H. Brieskorn, W. Schwack, *Tetrahedron Letters*, **1980**, 21, 255-256.
- [142] C. H. Brieskorn, W. Schwack, *Chemische Berichte-Recueil*, **1981**, 114, 1993-2000.
- [143] V. K. Yadav, K. G. Babu, *European Journal of Organic Chemistry*, **2005**, 452-456.
- [144] W. G. Dauben, G. W. Shaffer, E. J. Deviny, *Journal of the American Chemical Society*, **1970**, 92, 6273-&.
- [145] Autorenkollektiv, *Organikum*, 22. ed., Wiley VCH, **2004**.
- [146] L. Gattermann, H. Wieland, T. Wieland, W. Sucrow, *Die Praxis des organischen Chemikers*, Walter De Gruyter, **1982**.
- [147] C. H. Brieskorn, C. K. Ryu, *Archiv der Pharmazie*, **1985**, 318, 261-270.
- [148] W. R. Roush, R. J. Neitz, *Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 69, 4906-4912.
- [149] J. A. Cabezas, A. R. Pereira, A. Amey, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 6819-6822.
- [150] M. Kagawa, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, **1959**, 7, 306-315.
- [151] S. Sezer, Y. Gumrukcu, E. Sahin, C. Tanyeli, *Tetrahedron-Asymmetry*, **2008**, 19, 2705-2710.
- [152] N. Hanyu, T. Aoki, T. Mino, M. Sakamoto, T. Fujita, *Tetrahedron-Asymmetry*, **2000**, 11, 2971-2979.
- [153] H.-J. Hamann, *Privatmitteilung, Humboldt-Universität zu Berlin*.
- [154] M. Lajunen, *Tetrahedron*, **1994**, 50, 13181-13198.
- [155] J. A. Moreira, A. G. Correa, *Tetrahedron-Asymmetry*, **2003**, 14, 3787-3795.
- [156] N. A. Milas, A. Golubovic, O. L. Mageli, J. C. J. Ho, R. W. Arndt, *Journal of the American Chemical Society*, **1963**, 85, 222-&.
- [157] A. Bunge, H. J. Hamann, E. McCalmont, J. Liebscher, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 50, 4629-4632.
- [158] F. Coppa, F. Fontana, E. Lazzarini, F. Minisci, *Chemistry Letters*, **1992**, 1299-1302.
- [159] R. Möhlau, V. Klopfer, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1899**, 32, 2146-2159.
- [160] V. F. Odyakov, T. F. Titova, K. I. Matveyev, A. P. Krysin, *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*, **1992**, 26, 69-77.
- [161] L. F. Fieser, *J. Biol. Chem.*, **1940**, 133, 391-396.
- [162] M. Tishler, L. F. Fieser, N. L. Wendler, *Journal of the American Chemical Society*, **1940**, 62, 2866-2871.
- [163] M. J. Fasco, P. C. Preusch, E. Hildebrandt, J. W. Suttie, *Journal of Biological Chemistry*, **1983**, 258, 4372-4380.
- [164] R. G. Bell, *Journal of Nutrition*, **1982**, 112, 287-292.
- [165] N. Chen, M. B. Carriere, R. S. Laufer, N. J. Taylor, G. I. Dmitrienko, *Organic Letters*, **2008**, 10, 381-384.
- [166] G. Snatzke, H. Wynberg, B. Feringa, B. G. Marsman, B. Greydanus, H. Pluim, *Journal of Organic Chemistry*, **1980**, 45, 4094-4096.

- [167] Z. M. Wang, W. S. Zhou, *Synthetic Communications*, **1989**, *19*, 2627-2632.
- [168] S. Takano, Y. Iwabuchi, K. Ogasawara, *Tetrahedron Letters*, **1991**, *32*, 3527-3528.
- [169] A. C. Spivey, S. J. Woodhead, M. Weston, B. I. Andrews, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2001**, *40*, 769-771.
- [170] B. Wang, O. A. Wong, M. X. Zhao, Y. Shi, *Journal of Organic Chemistry*, **2008**, *73*, 9539-9543.
- [171] A. Bouziane, M. Helou, B. Carboni, F. Carreaux, B. Demerseman, C. Bruneau, J. L. Renaud, *Chemistry-a European Journal*, **2008**, *14*, 5630-5637.
- [172] N. Inguibert, P. Coric, H. Dhotel, E. Bonnard, C. Llorens-Cortes, N. De Mota, M. C. Fournie-Zaluski, B. P. Roques, *Journal of Peptide Research*, **2005**, *65*, 175-188.
- [173] C. W. Bird, N. Hormozi, *Tetrahedron Letters*, **1988**, *29*, 705-706.
- [174] G. L. Zhao, I. Ibrahim, H. Sunden, A. Cordova, *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, *349*, 1210-1224.
- [175] P. E. Mahaney, C. Y. Kim, R. D. Coghlan, S. T. Cohn, G. D. Heffernan, C. A. Huselton, E. A. Terefenko, A. T. Vu, P. W. Zhang, K. D. Burroughs, S. A. Cosmi, J. A. Bray, G. H. Johnston, D. C. Deecher, E. J. Trybulski, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2009**, *19*, 5807-5810.
- [176] T. Katsuki, V. Martin, *Asymmetric Epoxidation of Allylic Alcohols: the Katsuki-Sharpless Epoxidation Reaction*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**.
- [177] H. Blumenthal, *Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin*, **2009**.
- [178] M. Hecht, *Diplomarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin*, **2009**.
- [179] H. J. Hamann, M. Hecht, A. Bunge, M. Gogol, J. Liebscher, *Tetrahedron Letters*, **2011**, *52*, 107-111.
- [180] N. Kumar, R. Singh, D. S. Rawat, *Medicinal Research Reviews*, **2009**, accepted.
- [181] A. O. Terent'ev, M. M. Platonov, I. B. Krylov, V. V. Chernyshev, G. I. Nikishin, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2008**, *6*, 4435-4441.
- [182] F. G. Riddell, M. J. Robinson, *Tetrahedron*, **1967**, *23*, 3417-3418.
- [183] E. L. Eliel, M. C. Knoeber, *Journal of the American Chemical Society*, **1968**, *90*, 3444-3445.
- [184] E. L. Eliel, F. Alcudia, *Journal of the American Chemical Society*, **1974**, *96*, 1939-1941.
- [185] R. W. Murray, P. R. Story, M. L. Kaplan, *Journal of the American Chemical Society*, **1966**, *88*, 526-527.
- [186] K. Griesbaum, W. S. Kim, *Journal of Organic Chemistry*, **1992**, *57*, 5574-5577.
- [187] B. J. Wojciechowski, C. Y. Chiang, R. L. Kuczkowski, *Journal of Organic Chemistry*, **1990**, *55*, 1120-1122.
- [188] M. Gogol, *Forschungsbericht, Humboldt-Universität zu Berlin*, **2010**.
- [189] G. C. Robinson, B. Rouge *United States Patent* 3636161, **1972**.
- [190] E. Dalcanale, F. Montanari, *Journal of Organic Chemistry*, **1986**, *51*, 567-569.
- [191] K. C. Chang, I. H. Su, A. Senthilvelan, W. S. Chung, *Organic Letters*, **2007**, *9*, 3363-3366.
- [192] B. Sreedhar, P. S. Reddy, *Synthetic Communications*, **2007**, *37*, 805-812.
- [193] D. S. Pedersen, C. Rosenbohm, *Synthesis-Stuttgart*, **2001**, 2431-2434.

- [194] X. F. Wang, Y. X. Dong, S. Wittlin, D. Creek, J. Chollet, S. A. Charman, J. Santo Tomas, C. Scheurer, C. Snyder, J. L. Vennerstrom, *Journal of Medicinal Chemistry*, **2007**, *50*, 5840-5847.
- [195] S. Anjum, J. Marco-Contelles, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 4793-4803.
- [196] F. Fringuelli, E. W. Hagaman, L. N. Moreno, A. Taticchi, E. Wenkert, *Journal of Organic Chemistry*, **1977**, *42*, 3168-3173.
- [197] H. C. Brown, A. Suzuki, *Journal of the American Chemical Society*, **1967**, *89*, 1933-&.
- [198] J. M. Coxon, G. J. Hydes, P. J. Steel, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2*, **1984**, 1351-1355.
- [199] D. A. Engel, G. B. Dudley, *Organic Letters*, **2006**, *8*, 4027-4029.
- [200] P. Deslongchamps, A. Belanger, D. J. F. Berney, H. J. Borschberg, R. Brousseau, A. Doutheau, R. Durand, H. Katayama, R. Lapalme, D. M. Leturc, C. C. Liao, F. N. MacLachlan, J. P. Maffrand, F. Marazza, R. Martino, C. Moreau, L. Ruest, L. Saint-laurent, R. Saintonge, P. Soucy, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, **1990**, *68*, 153-185.
- [201] X. H. Hao, O. Yamazaki, A. Yoshida, J. Nishikido, *Green Chemistry*, **2003**, *5*, 524-528.
- [202] O. Abril, C. C. Ryerson, C. Walsh, G. M. Whitesides, *Bioorganic Chemistry*, **1989**, *17*, 41-52.
- [203] I. Dams, A. Bialonska, Z. Ciunik, C. Wawrzencyzk, *European Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 2662-2668.
- [204] F. Benedetti, S. Bozzini, M. Forchiassin, G. Nardin, G. Pitacco, C. Russo, E. Valentin, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **1989**, *26*, 301-305.
- [205] V. F. Ferreira, F. J. Schmitz, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1998**, *571*, 1-6.
- [206] S. Irvine, W. J. Kerr, A. R. McPherson, C. M. Pearson, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 926-935.
- [207] C. Commandeur, C. Chalumeau, J. Dessolin, M. Laguerre, *European Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 3045-3052.
- [208] S. Yamago, M. Hashidume, J. Yoshida, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 6805-6813.
- [209] S. C. Sharma, K. Torssell, *Acta Chemica Scandinavica Series B-Organic Chemistry and Biochemistry*, **1978**, *32*, 347-353.
- [210] G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurthy, G. A. Olah, D. G. Farnum, *Journal of the American Chemical Society*, **1985**, *107*, 3928-3935.
- [211] M. P. Reddy, G. S. K. Rao, *Synthesis-Stuttgart*, **1980**, 815-818.
- [212] T. Satoh, Y. Kaneko, K. Yamakawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1986**, *59*, 2463-2470.
- [213] Z. M. Wang, X. L. Zhang, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Letters*, **1993**, *34*, 2267-2270.
- [214] X. Y. Li, B. Borhan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16126-+.
- [215] P. Lohse, H. Loner, P. Acklin, F. Sternfeld, A. Pfaltz, *Tetrahedron Letters*, **1991**, *32*, 615-618.
- [216] M. Muehlbacher, C. D. Poulter, *Journal of Organic Chemistry*, **1988**, *53*, 1026-1030.
- [217] R. G. Salomon, J. M. Reuter, *Journal of the American Chemical Society*, **1977**, *99*, 4372-4379.

- [218] D. Strubing, H. Neumann, S. Klaus, S. Hubner, M. Beller, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 11333-11344.
- [219] Y. C. Hsieh, J. L. Chir, H. H. Wu, P. S. Chang, A. T. Wu, *Carbohydrate Research*, **2009**, *344*, 2236-2239.



## 6 Anhang

### Röntgenkristallstrukturanalysedaten:

Verbindung **217c**:

Table 1. Crystal data and structure refinement for 217c

Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	
Formula weight	202.24	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	a = 6.0504(6) Å b = 9.8743(10) Å c = 10.5164(11) Å	alpha = 106.664(8) deg. beta = 104.958(8) deg. gamma = 107.369(8) deg.
Volume	532.32(9) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 1.262 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.096 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	220	
Crystal size	0.40 x 0.35 x 0.20 mm	
Theta range for data collection	2.50 to 30.48 deg.	
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected / unique	9682 / 3219 [R(int) = 0.0540]	
Completeness to theta = 30.48	99.2%	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9810 and 0.9625	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3219 / 0 / 200	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0370, wR <sub>2</sub> = 0.0928	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0528, wR <sub>2</sub> = 0.0987	
Extinction coefficient	0.018(6)	
Largest diff. peak and hole	0.368 and -0.216 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **217c**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
C(1)	1759(1)	1366(1)	3923(1)	11(1)
C(2)	-1033(2)	901(1)	3200(1)	14(1)
C(3)	-1898(2)	121(1)	1571(1)	17(1)
C(4)	-1156(2)	-1237(1)	1134(1)	19(1)
C(5)	1664(2)	-719(1)	1851(1)	16(1)
C(6)	2533(2)	32(1)	3479(1)	12(1)
C(7)	6100(2)	3769(1)	5793(1)	13(1)
C(8)	8903(2)	4410(1)	6552(1)	16(1)
C(9)	9799(2)	5206(1)	8170(1)	22(1)
C(10)	12641(2)	5917(1)	8853(1)	30(1)
O(1)	2922(1)	2610(1)	3555(1)	13(1)
O(2)	5640(1)	3180(1)	4304(1)	14(1)
O(3)	5009(1)	2535(1)	6173(1)	14(1)
O(4)	2283(1)	1989(1)	5426(1)	14(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for **217c**.

C(1)-O(4)	1.4302(10)	O(4)-C(1)-O(1)	107.71(6)
C(1)-O(1)	1.4331(10)	O(4)-C(1)-C(6)	112.68(7)
C(1)-C(6)	1.5159(12)	O(1)-C(1)-C(6)	113.12(7)
C(1)-C(2)	1.5222(12)	O(4)-C(1)-C(2)	105.22(7)
C(2)-C(3)	1.5304(12)	O(1)-C(1)-C(2)	104.75(7)
C(2)-H(2A)	0.985(13)	C(6)-C(1)-C(2)	112.72(7)
C(2)-H(2B)	0.991(13)	C(1)-C(2)-C(3)	111.05(7)
C(3)-C(4)	1.5247(14)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.4(7)
C(3)-H(3A)	0.980(13)	C(3)-C(2)-H(2A)	111.4(8)
C(3)-H(3B)	0.973(13)	C(1)-C(2)-H(2B)	106.5(7)
C(4)-C(5)	1.5276(13)	C(3)-C(2)-H(2B)	112.0(7)
C(4)-H(4A)	0.994(14)	H(2A)-C(2)-H(2B)	106.3(10)
C(4)-H(4B)	0.998(14)	C(4)-C(3)-C(2)	111.48(8)

C(5)-C(6)	1.5272(12)	C(4)-C(3)-H(3A)	109.1(8)
C(5)-H(5A)	0.987(13)	C(2)-C(3)-H(3A)	109.9(7)
C(5)-H(5B)	0.999(14)	C(4)-C(3)-H(3B)	109.9(8)
C(6)-H(6A)	0.962(12)	C(2)-C(3)-H(3B)	109.6(8)
C(6)-H(6B)	0.975(13)	H(3A)-C(3)-H(3B)	106.7(11)
C(7)-O(3)	1.4190(10)	C(3)-C(4)-C(5)	110.61(7)
C(7)-O(2)	1.4231(10)	C(3)-C(4)-H(4A)	108.7(8)
C(7)-C(8)	1.5116(12)	C(5)-C(4)-H(4A)	108.3(8)
C(7)-H(7)	0.995(12)	C(3)-C(4)-H(4B)	109.5(9)
C(8)-C(9)	1.5194(13)	C(5)-C(4)-H(4B)	111.1(8)
C(8)-H(8A)	0.973(14)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.5(11)
C(8)-H(8B)	0.960(14)	C(6)-C(5)-C(4)	111.11(7)
C(9)-C(10)	1.5224(14)	C(6)-C(5)-H(5A)	110.5(7)
C(9)-H(9A)	0.992(16)	C(4)-C(5)-H(5A)	109.5(7)
C(9)-H(9B)	0.968(14)	C(6)-C(5)-H(5B)	109.5(7)
C(10)-H(10A)	0.961(16)	C(4)-C(5)-H(5B)	111.0(7)
C(10)-H(10B)	1.004(17)	H(5A)-C(5)-H(5B)	105.1(11)
C(10)-H(10C)	0.986(17)	C(1)-C(6)-C(5)	110.89(7)
O(1)-O(2)	1.4720(8)	C(1)-C(6)-H(6A)	110.9(7)
O(3)-O(4)	1.4785(8)	C(5)-C(6)-H(6A)	112.1(7)
C(1)-C(6)-H(6B)	107.2(7)	C(8)-C(9)-C(10)	111.01(9)
C(5)-C(6)-H(6B)	110.0(7)	C(8)-C(9)-H(9A)	109.3(8)
H(6A)-C(6)-H(6B)	105.5(10)	C(10)-C(9)-H(9A)	111.0(8)
O(3)-C(7)-O(2)	109.32(6)	C(8)-C(9)-H(9B)	110.7(8)
O(3)-C(7)-C(8)	108.01(7)	C(10)-C(9)-H(9B)	109.3(8)
O(2)-C(7)-C(8)	105.70(7)	H(9A)-C(9)-H(9B)	105.4(12)
O(3)-C(7)-H(7)	108.6(7)	C(9)-C(10)-H(10A)	110.2(10)
O(2)-C(7)-H(7)	108.6(6)	C(9)-C(10)-H(10B)	109.9(9)
C(8)-C(7)-H(7)	116.4(6)	H(10A)-C(10)-H(10B)	110.6(13)
C(7)-C(8)-C(9)	113.84(8)	C(9)-C(10)-H(10C)	111.9(9)
C(7)-C(8)-H(8A)	109.0(8)	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.7(13)
C(9)-C(8)-H(8A)	110.7(8)	H(10B)-C(10)-H(10C)	104.5(13)
C(7)-C(8)-H(8B)	105.9(8)	C(1)-O(1)-O(2)	107.31(6)
C(9)-C(8)-H(8B)	110.4(8)	C(7)-O(2)-O(1)	106.10(6)
H(8A)-C(8)-H(8B)	106.7(12)	C(7)-O(3)-O(4)	105.21(6)

C(1)-O(4)-O(3) 107.07(6)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **217c**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U23</b>
C(1)	12(1)	12(1)	13(1)	7(1)
C(2)	12(1)	18(1)	17(1)	8(1)
C(3)	11(1)	23(1)	16(1)	8(1)
C(4)	14(1)	18(1)	17(1)	3(1)
C(5)	14(1)	15(1)	16(1)	3(1)
C(6)	13(1)	12(1)	15(1)	6(1)
C(7)	16(1)	11(1)	13(1)	6(1)
C(8)	15(1)	14(1)	17(1)	4(1)
C(9)	18(1)	22(1)	16(1)	3(1)
C(10)	19(1)	31(1)	23(1)	4(1)
O(1)	11(1)	13(1)	16(1)	9(1)
O(2)	11(1)	15(1)	14(1)	6(1)
O(3)	13(1)	13(1)	15(1)	8(1)
O(4)	12(1)	17(1)	13(1)	6(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **217c**.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
H(2A)	-1420(20)	1818(15)	3484(14)	24(3)
H(2B)	-1880(20)	204(14)	3603(14)	23(3)
H(3A)	-1160(20)	870(15)	1197(14)	24(3)
H(3B)	-3700(20)	-228(15)	1138(14)	27(3)
H(4A)	-2010(20)	-2027(15)	1454(14)	28(3)
H(4B)	-1720(30)	-1707(16)	70(15)	35(4)
H(5A)	2540(20)	6(14)	1486(13)	22(3)
H(5B)	2160(20)	-1607(15)	1582(14)	25(3)
H(6A)	4300(20)	361(14)	3946(13)	20(3)
H(6B)	1760(20)	-715(14)	3837(13)	20(3)

H(7)	5300(20)	4511(13)	5988(12)	13(3)
H(8A)	9470(20)	3581(16)	6291(14)	28(3)
H(8B)	9590(20)	5126(16)	6161(14)	29(3)
H(9A)	9120(30)	6001(17)	8410(15)	35(4)
H(9B)	9140(20)	4483(16)	8571(14)	29(3)
H(10A)	13180(30)	6404(18)	9876(18)	46(4)
H(10B)	13340(30)	6683(18)	8456(17)	43(4)
H(10C)	13350(30)	5143(18)	8605(17)	45(4)

Table 6. Torsion angles [deg] for **217c**.

O(4)-C(1)-C(2)-C(3)	-176.70(7)	O(4)-C(1)-O(1)-O(2)	64.70(7)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	69.87(9)	C(6)-C(1)-O(1)-O(2)	-60.49(8)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-53.53(10)	C(2)-C(1)-O(1)-O(2)	176.36(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	54.19(10)	O(3)-C(7)-O(2)-O(1)	66.22(8)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-56.21(10)	C(8)-C(7)-O(2)-O(1)	-177.74(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	56.94(10)	C(1)-O(1)-O(2)-C(7)	-63.53(7)
O(4)-C(1)-C(6)-C(5)	173.27(6)	O(2)-C(7)-O(3)-O(4)	-66.73(8)
O(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-64.26(9)	C(8)-C(7)-O(3)-O(4)	178.72(6)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	54.36(9)	O(1)-C(1)-O(4)-O(3)	-65.65(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-55.75(9)	C(6)-C(1)-O(4)-O(3)	59.82(8)
O(3)-C(7)-C(8)-C(9)	-67.31(10)	C(2)-C(1)-O(4)-O(3)	-176.98(6)
O(2)-C(7)-C(8)-C(9)	175.77(7)	C(7)-O(3)-O(4)-C(1)	65.26(7)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-176.13(9)		

Verbindung **219a**:Table 1. Crystal data and structure refinement for **219a**.

Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	
Formula weight	224.25	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorhombic, P b c a	
Unit cell dimensions	a = 8.5598(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 15.3839(3) Å	beta = 90 deg

	$c = 17.2225(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2267.91(10) \text{ \AA}^3$	
Z, Calculated density	8, $1.314 \text{ Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	$0.098 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	960	
Crystal size	$0.50 \times 0.50 \times 0.40 \text{ mm}$	
Theta range for data collection	$2.65$ to $30.50^\circ$	
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 12$ , $0 \leq k \leq 21$ , $0 \leq l \leq 24$	
Reflections collected / unique	6456 / 3440 [ $R(\text{int}) = 0.0113$ ]	
Completeness to $\theta = 30.50$	99.6%	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9618 and 0.9526	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	3440 / 0 / 210	
Goodness-of-fit on $F^2$	0.992	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0312$ , $wR_2 = 0.0843$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0392$ , $wR_2 = 0.0866$	
Extinction coefficient	$0.0070(10)$	
Largest diff. peak and hole	$0.407$ and $-0.249 \text{ e.\AA}^{-3}$	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **219a**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	7954(1)	-32(1)	4784(1)	14(1)
C(2)	8338(1)	-494(1)	7010(1)	14(1)
C(3)	7091(1)	-376(1)	3664(1)	14(1)
C(4)	7516(1)	76(1)	2682(1)	16(1)
C(5)	6721(1)	-263(1)	1643(1)	19(1)
C(6)	5505(1)	-1060(1)	1588(1)	20(1)
C(7)	5077(1)	-1507(1)	2570(1)	21(1)
C(8)	5865(1)	-1166(1)	3609(1)	19(1)
C(9)	9133(1)	-261(1)	8185(1)	17(1)
C(10)	8283(1)	413(1)	8989(1)	19(1)
O(1)	7175(1)	871(1)	5440(1)	16(1)

O(2)	8044(1)	1167(1)	6541(1)	17(1)
O(3)	9149(1)	-1369(1)	6373(1)	17(1)
O(4)	8306(1)	-1681(1)	5264(1)	16(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **219a**.

C(1)-O(1)	1.4188(10)	O(2)-C(2)-H(2)	110.2(7)
C(1)-O(4)	1.4220(11)	C(9)-C(2)-H(2)	113.0(7)
C(1)-C(3)	1.4981(12)	C(4)-C(3)-C(8)	120.14(8)
C(1)-H(1)	0.967(13)	C(4)-C(3)-C(1)	120.01(8)
C(2)-O(3)	1.4150(10)	C(8)-C(3)-C(1)	119.85(8)
C(2)-O(2)	1.4169(11)	C(3)-C(4)-C(5)	119.93(8)
C(2)-C(9)	1.5110(12)	C(3)-C(4)-H(4)	119.5(8)
C(2)-H(2)	1.000(13)	C(5)-C(4)-H(4)	120.5(8)
C(3)-C(4)	1.3890(12)	C(4)-C(5)-C(6)	119.96(8)
C(3)-C(8)	1.3964(12)	C(4)-C(5)-H(5)	120.0(9)
C(4)-C(5)	1.3895(12)	C(6)-C(5)-H(5)	120.1(9)
C(4)-H(4)	0.976(14)	C(7)-C(6)-C(5)	120.14(9)
C(5)-C(6)	1.3896(14)	C(7)-C(6)-H(6)	120.4(9)
C(5)-H(5)	0.969(15)	C(5)-C(6)-H(6)	119.5(9)
C(6)-C(7)	1.3894(14)	C(8)-C(7)-C(6)	120.13(9)
C(6)-H(6)	0.956(15)	C(8)-C(7)-H(7)	119.6(8)
C(7)-C(8)	1.3872(13)	C(6)-C(7)-H(7)	120.3(8)
C(7)-H(7)	0.957(14)	C(7)-C(8)-C(3)	119.70(9)
C(8)-H(8)	0.968(15)	C(7)-C(8)-H(8)	120.1(9)
C(9)-C(10)	1.5228(13)	C(3)-C(8)-H(8)	120.2(9)
C(9)-H(9A)	0.975(15)	C(2)-C(9)-C(10)	111.59(7)
C(9)-H(9B)	0.970(14)	C(2)-C(9)-H(9A)	105.8(8)
C(10)-H(10A)	0.979(15)	C(10)-C(9)-H(9A)	110.2(8)
C(10)-H(10B)	1.018(16)	C(2)-C(9)-H(9B)	108.4(8)
C(10)-H(10C)	0.987(15)	C(10)-C(9)-H(9B)	110.6(8)
O(1)-O(2)	1.4762(9)	H(9A)-C(9)-H(9B)	110.1(12)
O(3)-O(4)	1.4746(8)	C(9)-C(10)-H(10A)	111.2(8)
O(1)-C(1)-O(4)	110.01(7)	C(9)-C(10)-H(10B)	111.7(9)
O(1)-C(1)-C(3)	107.01(7)	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.8(12)

O(4)-C(1)-C(3)	105.76(7)	C(9)-C(10)-H(10C)	112.0(8)
O(1)-C(1)-H(1)	109.9(8)	H(10A)-C(10)-H(10C)	106.5(12)
O(4)-C(1)-H(1)	109.9(8)	H(10B)-C(10)-H(10C)	106.4(12)
C(3)-C(1)-H(1)	114.1(7)	C(1)-O(1)-O(2)	105.75(6)
O(3)-C(2)-O(2)	108.73(7)	C(2)-O(2)-O(1)	105.53(6)
O(3)-C(2)-C(9)	107.42(7)	C(2)-O(3)-O(4)	105.51(6)
O(2)-C(2)-C(9)	107.75(7)	C(1)-O(4)-O(3)	106.58(6)
O(3)-C(2)-H(2)	109.7(7)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **219a**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	14(1)	14(1)	15(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(2)	15(1)	13(1)	15(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(3)	13(1)	14(1)	14(1)	1(1)	2(1)	1(1)
C(4)	15(1)	17(1)	17(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(5)	22(1)	22(1)	15(1)	-1(1)	5(1)	4(1)
C(6)	21(1)	19(1)	17(1)	-2(1)	-2(1)	2(1)
C(7)	17(1)	22(1)	23(1)	2(1)	-2(1)	-4(1)
C(8)	17(1)	21(1)	18(1)	3(1)	3(1)	-3(1)
C(9)	16(1)	18(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(10)	21(1)	21(1)	14(1)	0(1)	2(1)	2(1)
O(1)	16(1)	19(1)	14(1)	-2(1)	0(1)	5(1)
O(2)	21(1)	13(1)	14(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
O(3)	17(1)	19(1)	13(1)	-2(1)	-1(1)	5(1)
O(4)	20(1)	14(1)	13(1)	-1(1)	-2(1)	3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **219a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	8742(12)	622(17)	4744(10)	14(3)
H(2)	7506(13)	-1161(17)	6994(11)	17(3)
H(4)	8369(14)	642(19)	2729(11)	24(3)



H(5)	7025(14)	31(19)	957(12)	29(4)
H(6)	4976(14)	-1320(20)	870(12)	30(4)
H(7)	4245(14)	-2070(20)	2534(11)	27(3)
H(8)	5565(14)	-1470(20)	4293(12)	29(4)
H(9A)	9480(14)	-1399(19)	8423(11)	24(3)
H(9B)	9852(13)	530(19)	8148(11)	22(3)
H(10A)	7919(14)	1550(19)	8757(12)	26(3)
H(10B)	7526(15)	-400(20)	9042(12)	31(4)
H(10C)	8793(14)	550(20)	9762(12)	28(3)

Table 6. Torsion angles [deg] for **219a**.

O(1)-C(1)-C(3)-C(4)	128.39(8)
O(4)-C(1)-C(3)-C(4)	-114.34(9)
O(1)-C(1)-C(3)-C(8)	-52.19(11)
O(4)-C(1)-C(3)-C(8)	65.08(10)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.20(14)
C(1)-C(3)-C(4)-C(5)	179.22(8)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.26(14)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.50(15)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-0.28(15)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	-0.18(15)
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	0.42(14)
C(1)-C(3)-C(8)-C(7)	-179.01(9)
O(3)-C(2)-C(9)-C(10)	-170.99(7)
O(2)-C(2)-C(9)-C(10)	72.03(9)
O(4)-C(1)-O(1)-O(2)	64.71(8)
C(3)-C(1)-O(1)-O(2)	179.15(6)
O(3)-C(2)-O(2)-O(1)	68.62(8)
C(9)-C(2)-O(2)-O(1)	-175.26(6)
C(1)-O(1)-O(2)-C(2)	-64.57(8)
O(2)-C(2)-O(3)-O(4)	-67.71(8)
C(9)-C(2)-O(3)-O(4)	175.95(6)
O(1)-C(1)-O(4)-O(3)	-64.37(8)
C(3)-C(1)-O(4)-O(3)	-179.60(6)
C(2)-O(3)-O(4)-C(1)	63.29(8)

Verbindung **219f**:Table 1. Crystal data and structure refinement for **219f**.

Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	
Formula weight	224.25	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Orthorhombic, P b c a	
Unit cell dimensions	a = 8.5598(2) Å	α = 90 deg
	b = 15.3839(3) Å	β = 90 deg
	c = 17.2225(5) Å	γ = 90 deg
Volume	2267.91(10) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	8, 1.314 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.098 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	960	
Crystal size	0.50 x 0.50 x 0.40 mm	
Theta range for data collection	2.65 to 30.50 deg	
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 21, 0 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected / unique	6456 / 3440 [R(int) = 0.0113]	
Completeness to theta = 30.50	99.6%	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9618 and 0.9526	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3440 / 0 / 210	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.992	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0312, wR <sub>2</sub> = 0.0843	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0392, wR <sub>2</sub> = 0.0866	
Extinction coefficient	0.0070(10)	
Largest diff. peak and hole	0.407 and -0.249 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( × 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for **103f**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	11003(1)	3665(1)	3537(1)	13(1)
C(2)	10260(1)	2378(1)	4552(1)	13(1)

C(3)	10603(1)	4606(1)	3386(1)	13(1)
C(4)	9571(1)	5025(1)	3892(1)	16(1)
C(5)	9157(1)	5886(1)	3764(1)	20(1)
C(6)	9765(1)	6330(1)	3129(1)	22(1)
C(7)	10796(1)	5920(1)	2629(1)	22(1)
C(8)	11219(1)	5059(1)	2756(1)	18(1)
C(9)	12140(1)	3246(1)	2980(1)	18(1)
C(10)	10357(1)	1452(1)	4856(1)	15(1)
C(11)	11486(1)	885(1)	4391(1)	21(1)
C(12)	10759(1)	1465(1)	5720(1)	20(1)
O(1)	11574(1)	3661(1)	4322(1)	13(1)
O(2)	11781(1)	2745(1)	4558(1)	14(1)
O(3)	9715(1)	2338(1)	3776(1)	16(1)
O(4)	9503(1)	3248(1)	3530(1)	15(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **103f**.

C(1)-O(4)	1.4352(9)	C(8)-C(3)-C(1)	121.86(7)
C(1)-O(1)	1.4376(8)	C(4)-C(3)-C(1)	118.61(6)
C(1)-C(3)	1.5097(10)	C(5)-C(4)-C(3)	120.18(7)
C(1)-C(9)	1.5113(10)	C(5)-C(4)-H(4)	121.6(7)
C(2)-O(3)	1.4174(9)	C(3)-C(4)-H(4)	118.3(7)
C(2)-O(2)	1.4195(9)	C(4)-C(5)-C(6)	119.84(8)
C(2)-C(10)	1.5205(10)	C(4)-C(5)-H(5)	119.5(8)
C(2)-H(2)	0.973(10)	C(6)-C(5)-H(5)	120.7(8)
C(3)-C(8)	1.3940(10)	C(7)-C(6)-C(5)	120.27(8)
C(3)-C(4)	1.3986(10)	C(7)-C(6)-H(6)	119.7(8)
C(4)-C(5)	1.3889(11)	C(5)-C(6)-H(6)	120.0(8)
C(4)-H(4)	0.959(12)	C(6)-C(7)-C(8)	120.11(8)
C(5)-C(6)	1.3903(12)	C(6)-C(7)-H(7)	118.8(7)
C(5)-H(5)	0.940(13)	C(8)-C(7)-H(7)	121.1(7)
C(6)-C(7)	1.3859(13)	C(7)-C(8)-C(3)	120.07(7)
C(6)-H(6)	0.946(14)	C(7)-C(8)-H(8)	118.9(7)
C(7)-C(8)	1.3901(11)	C(3)-C(8)-H(8)	121.0(7)
C(7)-H(7)	0.958(13)	C(1)-C(9)-H(9A)	109.3(7)

C(8)-H(8)	0.959(12)	C(1)-C(9)-H(9B)	109.9(7)
C(9)-H(9A)	0.989(12)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.4(10)
C(9)-H(9B)	0.993(13)	C(1)-C(9)-H(9C)	111.8(8)
C(9)-H(9C)	0.995(13)	H(9A)-C(9)-H(9C)	108.2(10)
C(10)-C(11)	1.5274(11)	H(9B)-C(9)-H(9C)	108.2(11)
C(10)-C(12)	1.5276(11)	C(2)-C(10)-C(11)	112.91(6)
C(10)-H(10)	0.977(11)	C(2)-C(10)-C(12)	109.54(6)
C(11)-H(11A)	0.955(13)	C(11)-C(10)-C(12)	112.05(7)
C(11)-H(11B)	0.977(14)	C(2)-C(10)-H(10)	103.6(7)
C(11)-H(11C)	0.960(14)	C(11)-C(10)-H(10)	108.5(6)
C(12)-H(12A)	0.967(12)	C(12)-C(10)-H(10)	110.0(6)
C(12)-H(12B)	0.987(14)	C(10)-C(11)-H(11A)	110.3(8)
C(12)-H(12C)	0.965(13)	C(10)-C(11)-H(11B)	108.8(7)
O(1)-O(2)	1.4768(7)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.3(11)
O(3)-O(4)	1.4735(7)	C(10)-C(11)-H(11C)	111.5(8)
O(4)-C(1)-O(1)	108.05(5)	H(11A)-C(11)-H(11C)	107.8(11)
O(4)-C(1)-C(3)	102.90(5)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.2(11)
O(1)-C(1)-C(3)	104.05(5)	C(10)-C(12)-H(12A)	111.4(7)
O(4)-C(1)-C(9)	112.36(6)	C(10)-C(12)-H(12B)	110.2(8)
O(1)-C(1)-C(9)	112.15(6)	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.4(11)
C(3)-C(1)-C(9)	116.48(6)	C(10)-C(12)-H(12C)	110.6(7)
O(3)-C(2)-O(2)	108.97(6)	H(12A)-C(12)-H(12C)	107.8(10)
O(3)-C(2)-C(10)	107.56(6)	H(12B)-C(12)-H(12C)	108.4(11)
O(2)-C(2)-C(10)	108.70(6)	C(1)-O(1)-O(2)	107.63(5)
O(3)-C(2)-H(2)	109.1(6)	C(2)-O(2)-O(1)	105.54(5)
O(2)-C(2)-H(2)	109.5(6)	C(2)-O(3)-O(4)	105.67(5)
C(10)-C(2)-H(2)	112.9(6)	C(1)-O(4)-O(3)	108.16(5)
C(8)-C(3)-C(4)	119.53(7)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **219f**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$ .

	<b>U11</b>	<b>U22</b>	<b>U33</b>	<b>U23</b>	<b>U13</b>	<b>U12</b>
C(1)	14(1)	14(1)	11(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(2)	12(1)	14(1)	14(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)

C(3)	14(1)	13(1)	13(1)	0(1)	-3(1)	0(1)
C(4)	17(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(5)	21(1)	16(1)	23(1)	-3(1)	-3(1)	3(1)
C(6)	26(1)	14(1)	27(1)	3(1)	-8(1)	2(1)
C(7)	26(1)	19(1)	20(1)	7(1)	-4(1)	-2(1)
C(8)	20(1)	18(1)	15(1)	3(1)	-1(1)	-1(1)
C(9)	20(1)	19(1)	15(1)	-1(1)	4(1)	3(1)
C(10)	14(1)	13(1)	17(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(11)	24(1)	15(1)	24(1)	1(1)	4(1)	4(1)
C(12)	21(1)	22(1)	17(1)	5(1)	0(1)	-1(1)
O(1)	17(1)	11(1)	13(1)	2(1)	-3(1)	-1(1)
O(2)	13(1)	12(1)	17(1)	4(1)	-2(1)	0(1)
O(3)	20(1)	11(1)	16(1)	1(1)	-5(1)	-1(1)
O(4)	15(1)	12(1)	18(1)	3(1)	-4(1)	0(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **219f**.

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
H(2)	9557(12)	2742(7)	4855(6)	12(2)
H(4)	9163(13)	4703(8)	4323(7)	20(3)
H(5)	8466(15)	6163(8)	4109(7)	27(3)
H(6)	9466(15)	6912(9)	3034(8)	32(3)
H(7)	11225(14)	6244(8)	2204(7)	25(3)
H(8)	11951(14)	4790(8)	2410(7)	26(3)
H(9A)	11696(14)	3258(8)	2450(7)	26(3)
H(9B)	13147(14)	3567(8)	2984(7)	27(3)
H(9C)	12353(16)	2629(8)	3119(7)	29(3)
H(10)	9299(13)	1228(7)	4781(6)	16(2)
H(11A)	12520(16)	1116(9)	4421(7)	30(3)
H(11B)	11476(14)	299(9)	4608(8)	32(3)
H(11C)	11197(15)	860(9)	3853(8)	33(3)
H(12A)	11801(14)	1687(8)	5808(7)	23(3)
H(12B)	10012(16)	1836(9)	6004(8)	35(3)
H(12C)	10710(14)	886(8)	5935(7)	26(3)

Table 6. Torsion angles [deg] for **219f**.

O(4)-C(1)-C(3)-C(8)	-121.97(7)	O(2)-C(2)-C(10)-C(11)	-57.02(8)
O(1)-C(1)-C(3)-C(8)	125.38(7)	O(3)-C(2)-C(10)-C(12)	-173.55(6)
C(9)-C(1)-C(3)-C(8)	1.40(10)	O(2)-C(2)-C(10)-C(12)	68.60(7)
O(4)-C(1)-C(3)-C(4)	57.42(8)	O(4)-C(1)-O(1)-O(2)	63.07(6)
O(1)-C(1)-C(3)-C(4)	-55.23(8)	C(3)-C(1)-O(1)-O(2)	171.96(5)
C(9)-C(1)-C(3)-C(4)	-179.20(7)	C(9)-C(1)-O(1)-O(2)	-61.31(7)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	0.40(11)	O(3)-C(2)-O(2)-O(1)	67.79(6)
C(1)-C(3)-C(4)-C(5)	-179.01(7)	C(10)-C(2)-O(2)-O(1)	-175.26(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.32(12)	C(1)-O(1)-O(2)-C(2)	-64.34(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.77(12)	O(2)-C(2)-O(3)-O(4)	-67.33(6)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.49(13)	C(10)-C(2)-O(3)-O(4)	175.00(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	0.24(12)	O(1)-C(1)-O(4)-O(3)	-62.87(6)
C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	-0.69(11)	C(3)-C(1)-O(4)-O(3)	-172.55(5)
C(1)-C(3)-C(8)-C(7)	178.70(7)	C(9)-C(1)-O(4)-O(3)	61.38(7)
O(3)-C(2)-C(10)-C(11)	60.82(8)	C(2)-O(3)-O(4)-C(1)	63.71(6)

Verbindung **221k**Table 1. Crystal data and structure refinement for **221k**.

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	
Formula weight	424.39	
Temperature	180(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	monoclinic, I 2/a	
Unit cell dimensions	a = 17.495(3) Å	alpha = 90 deg
	b = 7.7729(10) Å	beta = 104.97(2) deg
	c = 31.480(6) Å	gamma = 90 deg
Volume	4135.6(12) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	8, 1.363 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.110 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1792	
Crystal size	0.48 x 0.20 x 0.16 mm	

Theta range for data collection	2.41 to 25.01 deg
Limiting indices	$-20 \leq h \leq 20$ , $-9 \leq k \leq 9$ , $-37 \leq l \leq 37$
Reflections collected / unique	12908 / 3613 [R(int) = 0.0272]
Completeness to $\theta = 25.01$	98.9
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9826 and 0.9490
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	3613 / 0 / 281
Goodness-of-fit on $F^2$	1.059
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1498
R indices (all data)	R1 = 0.0788, wR2 = 0.1605
Largest diff. peak and hole	0.398 and -0.510 e. $\text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 221k.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	2030(1)	8162(3)	3856(1)	43(1)
C(2)	2747(1)	7690(3)	3784(1)	48(1)
C(3)	2887(2)	7948(4)	3377(1)	57(1)
C(4)	2311(2)	8693(4)	3040(1)	60(1)
C(5)	1593(2)	9169(4)	3113(1)	59(1)
C(6)	1448(1)	8899(3)	3514(1)	51(1)
C(7)	1881(1)	7856(3)	4295(1)	48(1)
C(8)	869(2)	7648(5)	4797(1)	64(1)
C(9)	-26(3)	7416(7)	5223(2)	50(2)
C(9S)	213(10)	8060(30)	5373(5)	66(4)
C(10)	-23(2)	7309(4)	5707(1)	63(1)
C(11)	743(1)	2867(3)	2420(1)	39(1)
C(12)	1406(1)	3721(3)	2671(1)	44(1)
C(13)	1452(2)	4167(3)	3100(1)	50(1)
C(14)	839(2)	3758(3)	3284(1)	52(1)
C(15)	184(2)	2882(4)	3039(1)	53(1)
C(16)	136(1)	2444(3)	2607(1)	45(1)
C(17)	688(1)	2413(3)	1952(1)	42(1)

C(18)	1341(2)	2577(4)	1278(1)	61(1)
C(19)	1906(5)	2755(9)	684(2)	169(3)
C(20)	2185(4)	2044(8)	352(2)	53(2)
C(20S)	2411(4)	1882(10)	753(2)	78(2)
O(1)	1329(1)	6488(2)	4244(1)	56(1)
O(2)	1223(1)	6157(3)	4684(1)	67(1)
O(3)	1535(1)	9358(2)	4413(1)	62(1)
O(4)	1416(1)	9023(3)	4852(1)	71(1)
O(5)	773(1)	7352(4)	5204(1)	84(1)
O(6)	727(1)	3991(2)	1733(1)	45(1)
O(7)	667(1)	3564(3)	1270(1)	58(1)
O(8)	1355(1)	1402(2)	1949(1)	53(1)
O(9)	1294(1)	984(3)	1485(1)	63(1)
O(10)	1287(2)	2193(4)	852(1)	93(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **221k**.

C(1)-C(2)	1.381(3)	O(1)-O(2)	1.469(3)	C(13)-C(12)-H(12)	119.8
C(1)-C(6)	1.399(4)	O(3)-O(4)	1.473(3)	C(11)-C(12)-H(12)	119.8
C(1)-C(7)	1.491(4)	O(6)-O(7)	1.470(2)	C(12)-C(13)-C(14)	119.9(2)
C(2)-C(3)	1.379(4)	O(8)-O(9)	1.472(2)	C(12)-C(13)-H(13)	120.1
C(2)-H(2)	0.95	C(2)-C(1)-C(6)	119.6(2)	C(14)-C(13)-H(13)	120.1
C(3)-C(4)	1.386(4)	C(2)-C(1)-C(7)	119.6(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.0(2)
C(3)-H(3)	0.95	C(6)-C(1)-C(7)	120.8(2)	C(13)-C(14)-H(14)	120
C(4)-C(5)	1.384(4)	C(3)-C(2)-C(1)	120.0(2)	C(15)-C(14)-H(14)	120
C(4)-H(4)	0.95	C(3)-C(2)-H(2)	120	C(16)-C(15)-C(14)	120.2(2)
C(5)-C(6)	1.369(4)	C(1)-C(2)-H(2)	120	C(16)-C(15)-H(15)	119.9
C(5)-H(5)	0.95	C(2)-C(3)-C(4)	120.2(3)	C(14)-C(15)-H(15)	119.9
C(6)-H(6)	0.95	C(2)-C(3)-H(3)	119.9	C(11)-C(16)-C(15)	120.1(2)
C(7)-O(3)	1.408(3)	C(4)-C(3)-H(3)	119.9	C(11)-C(16)-H(16)	120
C(7)-O(1)	1.417(3)	C(5)-C(4)-C(3)	119.8(3)	C(15)-C(16)-H(16)	120
C(7)-H(7)	1	C(5)-C(4)-H(4)	120.1	O(8)-C(17)-O(6)	109.57(18)
C(8)-O(5)	1.355(3)	C(3)-C(4)-H(4)	120.1	O(8)-C(17)-C(11)	107.28(18)
C(8)-O(2)	1.402(4)	C(6)-C(5)-C(4)	120.2(3)	O(6)-C(17)-C(11)	106.12(18)
C(8)-O(4)	1.415(4)	C(6)-C(5)-H(5)	119.9	O(8)-C(17)-H(17)	111.2



C(8)-H(8)	1	C(4)-C(5)-H(5)	119.9	O(6)-C(17)-H(17)	111.2
C(9)-O(5)	1.416(4)	C(5)-C(6)-C(1)	120.1(2)	C(11)-C(17)-H(17)	111.2
C(9)-C(10)	1.524(5)	C(5)-C(6)-H(6)	119.9	O(10)-C(18)-O(7)	105.1(2)
C(9)-H(9A)	0.99	C(1)-C(6)-H(6)	119.9	O(10)-C(18)-O(9)	105.5(2)
C(9)-H(9B)	0.99	O(3)-C(7)-O(1)	109.03(19)	O(7)-C(18)-O(9)	109.7(2)
C(9S)-O(5)	1.346(13)	O(3)-C(7)-C(1)	107.6(2)	O(10)-C(18)-H(18)	112
C(9S)-C(10)	1.358(13)	O(1)-C(7)-C(1)	106.93(19)	O(7)-C(18)-H(18)	112
C(9S)-	0.99	O(3)-C(7)-H(7)	111	O(9)-C(18)-H(18)	112
C(9S)-	0.99	O(1)-C(7)-H(7)	111	C(20S)-C(19)-	58.3(5)
C(10)-	0.98	C(1)-C(7)-H(7)	111	C(20S)-C(19)-	113.5(8)
C(10)-	0.98	O(5)-C(8)-O(2)	105.6(3)	C(20)-C(19)-O(10)	128.7(5)
C(10)-	0.98	O(5)-C(8)-O(4)	104.9(2)	C(20S)-C(19)-	139.8
C(11)-C(16)	1.379(3)	O(2)-C(8)-O(4)	109.0(2)	C(20)-C(19)-	105.1
C(11)-C(12)	1.392(3)	O(5)-C(8)-H(8)	112.3	O(10)-C(19)-	105.1
C(11)-C(17)	1.494(3)	O(2)-C(8)-H(8)	112.3	C(20S)-C(19)-	54.1
C(12)-C(13)	1.377(4)	O(4)-C(8)-H(8)	112.3	C(20)-C(19)-	105.1
C(12)-H(12)	0.95	O(5)-C(9)-C(10)	107.0(3)	O(10)-C(19)-	105.1
C(13)-C(14)	1.381(4)	O(5)-C(9)-H(9A)	110.3	H(19A)-C(19)-	105.9
C(13)-H(13)	0.95	C(10)-C(9)-H(9A)	110.3	C(19)-C(20)-	109.5
C(14)-C(15)	1.384(4)	O(5)-C(9)-H(9B)	110.3	C(19)-C(20)-	109.5
C(14)-H(14)	0.95	C(10)-C(9)-H(9B)	110.3	H(20A)-C(20)-	109.5
C(15)-C(16)	1.383(4)	H(9A)-C(9)-	108.6	C(19)-C(20)-	109.5
C(15)-H(15)	0.95	O(5)-C(9S)-C(10)	122.0(11)	H(20A)-C(20)-	109.5
C(16)-H(16)	0.95	O(5)-C(9S)-	106.8	H(20B)-C(20)-	109.5
C(17)-O(8)	1.409(3)	C(10)-C(9S)-	106.8	C(19)-C(20S)-	109.5
C(17)-O(6)	1.419(3)	O(5)-C(9S)-	106.8	C(19)-C(20S)-	109.5
C(17)-H(17)	1	C(10)-C(9S)-	106.8	H(20D)-C(20S)-	109.5
C(18)-O(10)	1.352(3)	H(9S1)-C(9S)-	106.7	C(19)-C(20S)-	109.5
C(18)-O(7)	1.402(4)	C(9S)-C(10)-C(9)	28.9(9)	H(20D)-C(20S)-	109.5
C(18)-O(9)	1.412(4)	C(9S)-C(10)-	122.2	H(20E)-C(20S)-	109.5
C(18)-H(18)	1	C(9)-C(10)-	109.5	C(7)-O(1)-O(2)	105.77(17)
C(19)-	1.091(10)	C(9S)-C(10)-	80.6	C(8)-O(2)-O(1)	105.4(2)
C(19)-C(20)	1.376(7)	C(9)-C(10)-	109.5	C(7)-O(3)-O(4)	106.0(2)
C(19)-O(10)	1.393(6)	H(10A)-C(10)-	109.5	C(8)-O(4)-O(3)	105.83(18)
C(19)-		C(9S)-C(10)-			
	0.99		120.5	C(9S)-O(5)-C(8)	125.8(6)

C(19)-	0.99	C(9)-C(10)-	109.5	C(9S)-O(5)-C(9)	30.8(9)
C(20)-	0.98	H(10A)-C(10)-	109.5	C(8)-O(5)-C(9)	113.6(3)
C(20)-	0.98	H(10B)-C(10)-	109.5	C(17)-O(6)-O(7)	106.67(16)
C(20)-	0.98	C(16)-C(11)-	119.5(2)	C(18)-O(7)-O(6)	105.20(17)
C(20S)-	0.98	C(16)-C(11)-	120.2(2)	C(17)-O(8)-O(9)	106.38(16)
C(20S)-	0.98	C(12)-C(11)-	120.3(2)	C(18)-O(9)-O(8)	105.48(18)
C(20S)-	0.98	C(13)-C(12)-	120.4(2)	C(18)-O(10)-C(19)	116.5(4)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **221k**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

U11	U22	U33	U23	U13	U12	
C(1)	35(1)	32(1)	58(1)	-7(1)	8(1)	-5(1)
C(2)	37(1)	43(1)	63(2)	0(1)	11(1)	-2(1)
C(3)	48(1)	51(2)	77(2)	5(1)	26(1)	-5(1)
C(4)	69(2)	47(2)	66(2)	8(1)	21(1)	-16(1)
C(5)	55(2)	44(2)	71(2)	12(1)	4(1)	-6(1)
C(6)	38(1)	40(1)	72(2)	-2(1)	8(1)	1(1)
C(7)	36(1)	46(1)	60(2)	-15(1)	9(1)	0(1)
C(8)	43(1)	94(2)	56(2)	-26(2)	14(1)	-3(2)
C(9)	38(2)	50(2)	63(3)	-6(2)	17(2)	-7(2)
C(10)	58(2)	65(2)	70(2)	-8(2)	26(1)	-3(1)
C(11)	38(1)	31(1)	48(1)	5(1)	12(1)	1(1)
C(12)	41(1)	40(1)	51(1)	6(1)	13(1)	-7(1)
C(13)	53(1)	41(1)	52(1)	3(1)	7(1)	-9(1)
C(14)	66(2)	43(1)	49(1)	2(1)	19(1)	5(1)
C(15)	51(2)	50(2)	66(2)	6(1)	29(1)	3(1)
C(16)	38(1)	38(1)	61(2)	1(1)	13(1)	-3(1)
C(17)	40(1)	35(1)	51(1)	2(1)	10(1)	-2(1)
C(18)	70(2)	63(2)	56(2)	-9(1)	24(1)	1(2)
C(19)	263(9)	127(5)	172(6)	-50(4)	156(6)	-67(6)
C(20)	58(4)	49(4)	56(4)	-4(3)	24(3)	6(3)
O(1)	71(1)	48(1)	57(1)	-16(1)	30(1)	-16(1)
O(2)	83(1)	70(1)	60(1)	-10(1)	38(1)	-8(1)
O(3)	64(1)	48(1)	77(1)	-25(1)	26(1)	-3(1)

O(4)	60(1)	84(2)	71(1)	-39(1)	22(1)	-8(1)
O(5)	47(1)	157(3)	50(1)	-21(1)	15(1)	8(1)
O(6)	53(1)	37(1)	46(1)	4(1)	16(1)	5(1)
O(7)	68(1)	63(1)	43(1)	3(1)	13(1)	10(1)
O(8)	60(1)	45(1)	52(1)	-3(1)	13(1)	16(1)
O(9)	85(1)	50(1)	58(1)	-14(1)	23(1)	10(1)
O(10)	128(2)	103(2)	60(1)	-16(1)	46(1)	5(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **221k**.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3145	7188	4015	57
H(3)	3379	7615	3327	68
H(4)	2409	8875	2761	72
H(5)	1199	9685	2882	71
H(6)	952	9213	3561	61
H(7)	2382	7566	4520	58
H(8)	358	7924	4578	77
H(9A)	-327	6440	5058	60
H(9B)	-276	8503	5093	60
H(9S1)	-266	8197	5126	79
H(9S2)	397	9231	5472	79
H(10A)	-566	7411	5736	94
H(10B)	299	8245	5869	94
H(10C)	199	6201	5828	94
H(12)	1829	3998	2546	52
H(13)	1905	4755	3270	60
H(14)	867	4077	3579	62
H(15)	-233	2582	3167	64
H(16)	-316	1850	2438	55
H(17)	186	1784	1817	51
H(18)	1841	3208	1418	74
H(19A)	1772	3959	592	203
H(19B)	2371	2818	941	203

H(20A)	2618	2751	304	80
H(20B)	1756	1998	81	80
H(20C)	2378	877	436	80
H(20D)	2826	2353	629	116
H(20E)	2245	757	621	116
H(20F)	2617	1752	1072	116

Table 6. Torsion angles [deg] for **221k**.

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0.1(4)	O(4)-C(8)-O(2)-O(1)	-67.5(3)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	179.1(2)	C(7)-O(1)-O(2)-C(8)	65.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.5(4)	O(1)-C(7)-O(3)-O(4)	65.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.4(4)	C(1)-C(7)-O(3)-O(4)	-178.54(17)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.3(4)	O(5)-C(8)-O(4)-O(3)	179.5(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.9(4)	O(2)-C(8)-O(4)-O(3)	66.8(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.8(4)	C(7)-O(3)-O(4)-C(8)	-63.6(2)
C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	-179.8(2)	C(10)-C(9S)-O(5)-C(8)	157.1(11)
C(2)-C(1)-C(7)-O(3)	134.9(2)	C(10)-C(9S)-O(5)-C(9)	81(2)
C(6)-C(1)-C(7)-O(3)	-46.1(3)	O(2)-C(8)-O(5)-C(9S)	-152.6(13)
C(2)-C(1)-C(7)-O(1)	-108.1(2)	O(4)-C(8)-O(5)-C(9S)	92.3(13)
C(6)-C(1)-C(7)-O(1)	70.9(3)	O(2)-C(8)-O(5)-C(9)	-119.8(3)
O(5)-C(9S)-C(10)-C(9)	-77(2)	O(4)-C(8)-O(5)-C(9)	125.1(3)
O(5)-C(9)-C(10)-C(9S)	55.2(12)	C(10)-C(9)-O(5)-C(9S)	-51.4(12)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.1(3)	C(10)-C(9)-O(5)-C(8)	-172.3(3)
C(17)-C(11)-C(12)-C(13)	178.9(2)	O(8)-C(17)-O(6)-O(7)	65.0(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.3(4)	C(11)-C(17)-O(6)-O(7)	-179.52(16)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.8(4)	O(10)-C(18)-O(7)-O(6)	-179.7(2)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-1.2(4)	O(9)-C(18)-O(7)-O(6)	67.3(2)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	0.7(4)	C(17)-O(6)-O(7)-C(18)	-63.6(2)
C(17)-C(11)-C(16)-C(15)	-179.3(2)	O(6)-C(17)-O(8)-O(9)	-64.7(2)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0.5(4)	C(11)-C(17)-O(8)-O(9)	-179.45(17)
C(16)-C(11)-C(17)-O(8)	-123.1(2)	O(10)-C(18)-O(9)-O(8)	179.8(2)
C(12)-C(11)-C(17)-O(8)	56.9(3)	O(7)-C(18)-O(9)-O(8)	-67.4(3)
C(16)-C(11)-C(17)-O(6)	119.9(2)	C(17)-O(8)-O(9)-C(18)	63.4(2)
C(12)-C(11)-C(17)-O(6)	-60.1(3)	O(7)-C(18)-O(10)-C(19)	120.5(5)

O(3)-C(7)-O(1)-O(2)	-66.7(2)	O(9)-C(18)-O(10)-C(19)	-123.5(5)
C(1)-C(7)-O(1)-O(2)	177.25(18)	C(20S)-C(19)-O(10)-C(18)	84.1(7)
O(5)-C(8)-O(2)-O(1)	-179.75(19)	C(20)-C(19)-O(10)-C(18)	151.4(8)

Verbindung **232**.Table 1. Crystal data and structure refinement for **232**.

Empirical formula	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	88.10	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 8.0623(14) Å b = 7.9244(12) Å c = 7.4100(13) Å	alpha = 90 deg beta = 92.77(2) deg gamma = 90 deg
Volume	472.86(14) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.238 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.098 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	192	
Crystal size	0.50 x 0.26 x 0.04 mm	
Theta range for data collection	3.61 to 25.86 deg	
Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -9 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected / unique	3127 / 896 [R(int) = 0.0285]	
Completeness to theta = 25.00	97.8 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9961 and 0.9526	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	896 / 0 / 79	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.067	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0308, wR <sub>2</sub> = 0.0894	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0347, wR <sub>2</sub> = 0.0924	
Largest diff. peak and hole	.188 and -.142 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **232**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	5013(1)	4006(1)	6508(1)	27(1)
O(2)	6548(1)	4541(1)	5667(1)	27(1)
C(1)	3866(1)	5341(1)	6216(1)	21(1)
C(2)	2279(1)	4891(1)	7142(1)	25(1)
C(3)	2657(2)	4612(2)	9162(2)	36(1)
C(4)	992(1)	6285(2)	6821(1)	31(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [deg] for **232**.

O(1)-C(1)	1.4144(12)	O(2)#1-C(1)-H(8)	109.4(7)
O(1)-O(2)	1.4748(10)	C(2)-C(1)-H(8)	114.2(7)
O(2)-C(1)#1	1.4220(11)	C(1)-C(2)-C(4)	109.89(8)
C(1)-O(2)#1	1.4219(11)	C(1)-C(2)-C(3)	110.07(9)
C(1)-C(2)	1.5227(13)	C(4)-C(2)-C(3)	111.02(8)
C(1)-H(8)	0.967(13)	C(1)-C(2)-H(7)	106.3(7)
C(2)-C(4)	1.5260(15)	C(4)-C(2)-H(7)	109.2(8)
C(2)-C(3)	1.5286(15)	C(3)-C(2)-H(7)	110.3(7)
C(2)-H(7)	0.959(12)	C(2)-C(3)-H(1)	107.5(9)
C(3)-H(1)	0.969(18)	C(2)-C(3)-H(2)	112.2(9)
C(3)-H(2)	0.992(16)	H(1)-C(3)-H(2)	110.0(13)
C(3)-H(3)	0.946(17)	C(2)-C(3)-H(3)	112.3(9)
C(4)-H(4)	0.990(14)	H(1)-C(3)-H(3)	108.1(13)
C(4)-H(5)	0.975(15)	H(2)-C(3)-H(3)	106.7(13)
C(4)-H(6)	0.979(16)	C(2)-C(4)-H(4)	112.8(8)
C(1)-O(1)-O(2)	106.04(6)	C(2)-C(4)-H(5)	110.3(8)
C(1)#1-O(2)-O(1)	105.77(6)	H(4)-C(4)-H(5)	106.6(12)
O(1)-C(1)-O(2)#1	108.68(7)	C(2)-C(4)-H(6)	109.7(9)
O(1)-C(1)-C(2)	108.25(8)	H(4)-C(4)-H(6)	107.0(12)
O(2)#1-C(1)-C(2)	107.19(8)	H(5)-C(4)-H(6)	110.4(13)
O(1)-C(1)-H(8)	108.9(7)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **232**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	24(1)	31(1)	27(1)	9(1)	10(1)	6(1)
O(2)	20(1)	41(1)	22(1)	4(1)	5(1)	2(1)
C(1)	23(1)	21(1)	21(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(2)	24(1)	25(1)	27(1)	-2(1)	7(1)	-2(1)
C(3)	35(1)	45(1)	30(1)	10(1)	13(1)	8(1)
C(4)	24(1)	39(1)	30(1)	0(1)	6(1)	4(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **232**.

	x	y	z	U(eq)
H(8)	4377(14)	6383(17)	6632(15)	25
H(7)	1873(16)	3869(15)	6586(16)	30
H(1)	1620(20)	4353(19)	9700(20)	54
H(2)	3180(20)	5620(20)	9760(20)	54
H(3)	3390(20)	3700(20)	9390(20)	54
H(4)	742(16)	6510(20)	5520(20)	46
H(5)	1396(18)	7341(19)	7355(19)	46
H(6)	-50(20)	5953(19)	7340(20)	46

## **Selbständigkeitserklärung**

Ich versichere hiermit, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe

Berlin, den

.....  
Dipl.-Chemiker Alexander Bunge